



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

**Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) en
material particulado de la ciudad de Lima**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Carlos Isaid DEL AGUILA LÓPEZ

ASESOR

Neptalí ALE BORJA

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Del Aguila, C. (2018). *Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) en material particulado de la ciudad de Lima*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1
“Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional”

“Decenio de la Igualdad de Oportunidades para Mujeres y Hombres”

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia de la **Quím. DOLORES RIVERA CASTILLA** (Presidente), la **Quím. MARÍA ANGÉLICA RODRIGUEZ BEST** (Miembro) y el **Mg. NEPTALÍ ALE BORJA** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada **“HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES (HAPs) EN MATERIAL PARTICULADO DE LA CIUDAD DE LIMA”**, después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por el Bachiller en Química: **Carlos Isaid Del Aguila López**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

Dieciocho

(LETRA)

18

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 18 de diciembre de 2018.


QUÍM. DOLORES RIVERA CASTILLA
PRESIDENTE


Quím. MARÍA ANGÉLICA RODRIGUEZ BEST
MIEMBRO


Mg. NEPTALÍ ALE BORJA
ASESOR


Dra. THAIS CLEOFÉ LINARES FUENTES
DIRECTORA (e) DE LA E.P. DE QUÍMICA



DEDICATORIA

A la memoria del Ingeniero Luis Bueno Carbajal.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mis padres por su apoyo y por la constancia de su esfuerzo. A mis compañeros de estudio y de trabajo por sus ideas y sugerencias que finalmente se materializaron en la culminación del presente trabajo.

INDICE

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. HAPs prioritarios para US-EPA.	11
Tabla 2. Contribución por tipo de fuente a las emisiones totales de HAPs.	30
Tabla 3. HAPs detectados en diversas zonas de Europa.	31
Tabla 4. Valores encontrados en la bibliografía para concentraciones totales de HAPs o de BaP.	32
Tabla 5. Diversas proporciones relativas de HAPs como indicadores de su origen.	36
Tabla 6. Muestreo, tratamiento de muestra y técnicas analíticas usadas en varios países.	44
Tabla 7. Intensidades relativas de los fragmentos para la PFTBA.	63
Tabla 8. Intensidades relativas de los fragmentos para la DFTPP	65
Tabla 9. Grupos de SIM para los analitos.	76
Tabla 10. Resultados de lectura para los HAPs de la curva de calibración.	77
Tabla 11A. Resultados Experimentales	85
Tabla 11B. Resultados Experimentales	86
Tabla 12A. Resultados Experimentales	87
Tabla 12B. Resultados Experimentales	88
Tabla 13. Verificación del sistema.	89
Tabla 14A. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en el estándar de control 1.	108
Tabla 14B. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en el estándar de control 2.	109
Tabla 14C. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 1.	110
Tabla 14D. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 2.	111
Tabla 14E. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 3.	112
Tabla 14F. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 4.	113
Tabla 14G. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 5.	114
Tabla 14H. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 6.	115
Tabla 14I. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 7.	116
Tabla 14J. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 8.	117
Tabla 14K. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 9.	118
Tabla 14L. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados	

para cada analito en la muestra 10.	119
Tabla 14M. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 11.	120
Tabla 14N. Cálculo del TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 12.	121
Tabla 14Ñ. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 13.	122
Tabla 14O. Cálculo de TRR e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra 14.	123

LISTADO DE TABLAS DE APÉNDICE

Tabla 1. Los 16 HAPs prioritarios de EPA y algunas propiedades físicas.	137
Tabla 2. Valores estándar para HAPs representados como Benz(a)Pireno, para algunos países.	140
Tabla 3. Clasificación según la IARC de carcinogenicidad de los HAPs más comunes.	141
Tabla 4. Clasificación de algunas sustancias o sus mezclas según la IARC.	142
Tabla 5. Tiempos de vida de algunos PAHs de 4 y 5 anillos con respecto a la reacción térmica con tres contaminantes atmosféricos.	143
Tabla 6. Tiempos de vida representativos de algunos HAPs de 2 a 4 anillos con respecto a la reacción en fase gaseosa.	144
Tabla 7. Sumario de concentraciones de presión de vapor saturado.	145
Tabla 8. Identificación y rendimiento de Nitroarenos generados por la reacción de oxidación.	146

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de una flama de diésel.	14
Figura 2. Diagrama de la microestructura de una esférula de hollín	15
Figura 3. Formación del hollín según Ronald J. Pugmire. (72)	16
Figura 4. Formación del hollín según Ronald J. Pugmire. (72)	17
Figura 5. Distribución de la formación de algunos HAPs y de las partículas de Hollín.	17
Figura 6. Formación del benceno propuestas por Frencklach.	21
Figura 7. Modelo para explicar la formación de HAPs vía Poliinos.	28
Figura 8. Emisiones estimadas de Benzo[a]pireno en el Reino Unido.	30
Figura 9. Distribución de los HAPs y Nitro HAPs en la atmósfera.	34
Figura 10. Diagrama de fuente de emisiones en Lima, año 2001.	37
Figura 11. Contribución porcentual por fuente de contaminación.	38
Figura 12. Vientos dominantes en Lima y Callao.	38
Figura 13. Equipo de muestreo para HAPs, Pesticidas y PCBs en aire, según	

EPA TO-13A.	48
Figura 14. Esquema del cabezal de muestreo para HAPs y otros semivolátiles en aire, según EPA TO-13A.	49
Figura 15. Equipo de PM10 ensamblado.	50
Figura 16. Componentes principales de los equipos Hivol para muestreo de partículas.	51
Figura 17. Orificio de transferencia con 5 platos fijos para calibrar equipos Hivol.	52
Figura 18. Orificio de resistencia variable para calibrar equipos Hivol.	52
Figura 19. El cromatógrafo de gases.	54
Figura 20. Gráfico de altura de plato teórico versus velocidad lineal promedio.	56
Figura 21. Esquema de un espectrómetro de masas.	57
Figura 22. La fuente de iones y el proceso de ionización de una molécula.	59
Figura 23. El espectro de masas de la Perfluorotributilamina (PFTBA).	59
Figura 24. Ejemplos de cuadrupolos.	60
Figura 25. Combinación de voltajes aplicados a los electrodos del filtro de masas.	60
Figura 26. Gráficos de Potenciales aplicados a los electrodos.	61
Figura 27. Trayectorias de los iones en un filtro cuadrupolo.	62
Figura 28. Reporte de autosintonía para Cromatógrafo QP2010 de Shimadzu.	64
Figura 29. Espectro de masas del DFTPP.	65
Figura 30A. Adquisición en modo SCAN.	67
Figura 30B. Adquisición en modo SIM.	67
Figura 31A. Cromatograma del pico del Fluoranteno y sus iones (m/z).	79
Figura 31B. Cromatograma del pico del Benzo(a)antraceno y sus iones (m/z).	80
Figura 31C. Cromatograma del Benzo(b)fluoranteno y sus iones (m/z).	80
Figura 31D. Cromatograma del Benzo(a)pireno y sus iones (m/z).	81
Figura 31E. Cromatograma del Indeno(1,2,3-cd)pireno y sus iones (m/z).	81
Figura 32A. Cromatograma del pico del Fluoranteno y sus iones (m/z).	82
Figura 32B. Cromatograma del pico del Benzo(a)antraceno y sus iones (m/z).	82
Figura 32C. Cromatograma del Benzo(b)fluoranteno y sus iones (m/z).	83
Figura 32D. Cromatograma del Benzo(a)pireno y sus iones (m/z).	83
Figura 32E. Cromatograma del Indeno(1,2,3-cd)pireno y sus iones (m/z).	84
Figura 33. Concentración de BaP en los puntos de muestreo	124

ÍNDICE GENERAL

Resumen	ix
Introducción	10
1. Objetivos.	12
2. Origen y ocurrencia.	12
2.1 Formación de los HAPs.	12
2.2 El hollín.	14
2.3 Formación de los primeros aromáticos.	18
2.3.1 Formación del primer anillo aromático, el benceno.	20
2.3.1.1 Ruta del carbono par.	20
2.3.1.2 Ruta del carbono impar.	21
2.3.1.3 Reacción del ciclopentadienilo con metilo.	22
2.3.1.4 Ciclopentadienilo y Naftaleno.	23
2.3.2 Formación de los HAPs.	23
2.3.2.1 Mecanismo HACA.	23
2.3.2.2 Reacciones para la formación de HAPs.	25
2.3.2.3 Formación de HAPs vía reacciones de Poliinos.	27
2.4 Ocurrencia de los HAPs en el aire.	28
2.5 Derivados de importancia.	33
2.6 Trazado de fuentes de emisión de HAPs.	35
3. Importancia.	37
4. Rutas de exposición.	39
4.1 Aire.	39
4.2 Agua potable.	40
4.3 Alimentos.	40
4.4 Suelo.	41
5. Toxicinética.	41
6. Métodos de muestreo en aire.	42
6.1 Sistema de control de flujo de masa.	47
6.2 Sistema de control de flujo volumétrico.	47
6.3 EPA TO-13A.	47
6.4 EPA IO-2.1.	49
6.5 Verificación del flujo.	50
7. Aspectos generales del método de análisis.	53
7.1 Tratamiento de muestra.	53
7.2 Introducción a los métodos analíticos.	53
7.2.1 Cromatografía de gases con espectrometría de masas.	53
7.2.1.1 El cromatógrafo de gases.	53
7.2.1.2 El espectrómetro de masas.	56
7.2.2 Modos de adquisición de datos.	66

8. Algunos estudios relacionados.	68
8.1 “Partículas suspendidas, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la ciudad de México”. Omar Amador Muñoz y cols.	68
8.2 “HAPs en la atmósfera de la ciudad de México”. Violeta Álvarez Mugica.	68
8.3 “Determination of n-alkanes and PAHs in atmospheric particulate and vapor phases in Oviedo Spain by GC-MS”. Iván Leal-Granadillo y cols.	68
8.4 “Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an urban atmosphere of Agra, India”. Rajput N. y cols.	69
8.5 “Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes en aire de la zona de la cuenca del plata mediante muestreadores pasivos artificiales en la región del río de la plata, Argentina”. Malena Astoviza.	69
8.6 “Measurement of particulate aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts”. Kavouras y cols.	69
8.7 “Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) contenidos en el material particulado respirable (PM10) en la localidad de Puente Aranda de Bogotá”. Sandra Caballero y Dayana Alvarado.	69
9. Sección experimental.	70
9.1 Muestreo.	70
9.2 Análisis.	70
9.2.1 Reactivos y materiales.	70
9.2.2 Purificación de los extractos.	71
9.2.3 Equipo analítico.	71
9.2.3.1 Parámetros experimentales.	72
9.2.3.2 Calibración del Cromatógrafo-Espectrómetro.	73
9.2.3.3 Límite de cuantificación.	75
10. Resultados experimentales.	77
11. Cromatogramas y cálculo de tiempo de retención relativo.	90
12. Discusión de resultados.	124
13. Conclusiones.	126
14. Recomendaciones.	127
15. Bibliografía.	128
16. Apéndice.	136
16.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre	136
16.2 Tablas con propiedades de los HAPs	137
16.3 Espectro de masas de los HAPs	147

RESUMEN

La contaminación atmosférica afecta la calidad del aire en las grandes urbes, consecuentemente, la preocupación por la presencia, en el ambiente, de sustancias nocivas para los seres vivos y el hombre aumenta constantemente. El presente trabajo se enfoca en la determinación de un grupo particular de compuestos, los hidrocarburos aromáticos policíclicos conocidos también como hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs o PAHs) en el aire ambiente de Lima.

Se sabe que el origen de tales compuestos está relacionado con los procesos de combustión de la materia orgánica.

Debido al escaso desarrollo industrial del país, se puede afirmar que, en el caso de Lima, tales compuestos provienen principalmente de las emisiones de los automóviles, esto es, el uso de combustibles fósiles.

Las muestras, colectadas inicialmente para determinar partículas menores a 10 μ m (PM10) tomadas en varios distritos de la ciudad, fueron luego extraídas con solvente, concentradas, purificadas y analizadas por cromatografía de gases con espectrometría de masas. A pesar de las conocidas limitaciones de determinar HAPs en filtros PM10, debido al que el filtro no puede retener los HAPs más livianos (los cuales pueden dar cuenta de más del 50% del total), se detectaron los HAPs más pesados, que se adsorben casi completamente al material particulado, entre ellos el más riesgoso, el Benz(a)pireno, un compuesto cancerígeno, cuya concentración llegó hasta 1.4 ng/m³, encontrándose además, Criseno Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno y Benzo(g,h,i)perileno.

Adicionalmente se calculó los cocientes de diagnóstico para algunos HAPs, hallándose que el cociente $\text{Indeno(1,2,3-cd)pireno} / [\text{Indeno(1,2,3-cd)pireno} + \text{Benzo(g,h,i)perileno}]$ se encontraba entre 0.39 y 0.5 para la mayoría de los puntos de muestreo lo cual encaja bastante bien con el valor del cociente para diésel de 0.38 a 0.64 reportado en la bibliografía, así mismo, el cociente $\text{Benzo(a)pireno} / [\text{Benzo(a)pireno} + \text{Criseno}]$ que osciló entre 0.57 y 0.73 es coherente con el cociente para diésel de 0.5 y para gasolina 0.73, estos hallazgos refuerzan la hipótesis que estos compuestos han sido generados por el parque automotor de la ciudad.

Resulta claro que las investigaciones sobre estos compuestos deberían ser ampliadas para cubrir más distritos de la ciudad, tanto en invierno como en verano para el estudio del comportamiento anual, y además de ello, coleccionar el material particulado y la fase gaseosa de modo que se conozca la magnitud real del problema en el contexto de la contaminación del aire de Lima.

En ese sentido, la presente investigación contribuye al conocimiento público y revela la presencia de este grupo particular de compuestos nocivos para la salud, a los cuales estamos expuestos constantemente en las zonas con alto tránsito vehicular.

INTRODUCCIÓN.

Los Hidrocarburos aromáticos polinucleares, HAPs o (PAHs por sus siglas en inglés) son un conjunto amplio de compuestos que provienen de diversas fuentes, algunos de origen natural otros de origen antropogénico (74), sin embargo comparten una estructura similar: anillos bencénicos, de los cuales, por lo menos dos están unidos y comparten átomos de carbono adyacentes (55).

Desde el punto de vista ambiental la toxicidad de los HAPs es mayor que la de los alcanos homólogos y se considera que están entre los polutantes más importantes del aire ambiente urbano (53), por ello la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US EPA) los considera como polutantes prioritarios (22), (23). Algunos de ellos son catalogados como cancerígenos o probable cancerígenos (31). En la lista siguiente se muestra aquellos más tóxicos (93). Cabe mencionar que estos HAPs están asociados principalmente al material particulado (a diferencia de sus congéneres más livianos que se distribuyen entre el material particulado y la fase gaseosa):

- ✓ Benzo (g, h, i) perileno.
- ✓ Indeno (1, 2, 3-cd) pireno.
- ✓ Benzo(b) fluoranteno.
- ✓ Dibenzo (a, h) antraceno.
- ✓ Benzo (a) pireno.
- ✓ Benzo(k) fluoranteno.
- ✓ Criseno.
- ✓ Benzo(a) antraceno.

En la tabla 1 se muestra los 17 HAPs seleccionados como prioritarios por EPA y su distribución entre la fase vapor y el material particulado.

Tabla 1.

17 HAPs seleccionados por US EPA como polutantes prioritarios (22).

HAPs PRIORITARIOS PARA US-EPA	
Compuesto	Distribución entre fase gaseosa / material particulado
Acenafteno	Fase gaseosa.
Acenaftileno	Fase gaseosa.
Fluoreno	Fase gaseosa.
Naftaleno	Fase gaseosa.
Antraceno	Particulado / Fase gaseosa.
Fenantreno	Particulado / Fase gaseosa.
Pireno	Particulado / Fase gaseosa.
Fluoranteno	Particulado / Fase gaseosa.
Benzo(a)antraceno	Particulado / Fase gaseosa.
Benzo(b)fluoranteno	Particulado.
Benzo(k)fluoranteno	Particulado.
Benzo(a)pireno	Particulado.
Benzo(e)pireno	Particulado.
Benzo(g,h,i)perileno	Particulado.
Criseno	Particulado.
Dibenz(a,h)antraceno	Particulado.
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Particulado.

1. OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el contenido de hidrocarburos aromáticos polinucleares presentes en el material particulado del aire de determinados lugares de la ciudad de Lima.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ✓ Determinar la presencia de ciertos hidrocarburos aromáticos polinucleares en los extractos en solvente de filtros de material particulado menor a 10 micras (PM10) colectados en ciertos puntos de muestreo de la ciudad de Lima. Empleando para ello la cromatografía de gases con espectrometría de masas.
- ✓ Evaluar las posibles fuentes de los hidrocarburos aromáticos polinucleares encontrados en los extractos de material particulado calculando determinadas proporciones de las concentraciones de estos y comparándolas con las reportadas en la bibliografía.

2. ORIGEN Y OCURRENCIA.

2.1 Formación de los HAPs.

Se encuentran en el petróleo y sus derivados, sin embargo es la combustión de la materia orgánica, debido a su amplia difusión y cantidad, la que es de mayor importancia respecto a la generación de estos compuestos (24), (42), (53), (59), (69), (74), (92), (93). Esto incluye a la agricultura, la industria, la generación de electricidad, las emisiones de los incineradores, incluye también la quema de combustibles fósiles (por ejemplo el carbón) sea para uso doméstico o industrial (74) así como las emisiones de los **automóviles a diésel** y Gasolina, dichas emisiones contribuyen significativamente a la cantidad de partículas menores de 2.5 micras (PM_{2.5}) las que se componen de una fracción mineral (hasta 3%), además de hollín y los compuestos orgánicos (alrededor del 19%) en la cual se encuentran los hidrocarburos que incluye a la denominada materia orgánica policíclica o POM (25), (55). El origen físico y químico de los HAPs es un proceso muy complejo y se ha dedicado mucho tiempo a su estudio, experimentos controlados arrojan luces sobre su posible origen durante los procesos de combustión:

- Combustible y aceite lubricante no combustionado.
- Pirólisis o combustión incompleta de material combustible.
- Pirosíntesis.

En 1991, Haynes (10) sugirió tres posibles mecanismos químicos para la formación de los HAPs durante la combustión:

- condensación lenta de Diels-Alder.
- Reacción rápida de radicales.
- Mecanismo de reacción de iones.

Ravindra (74), así como Marinov (58) afirman que los compuestos con estructuras cíclicas, los compuestos insaturados, tanto como los hidrocarburos con alto contenido inicial de aromáticos son especialmente proclives a la formación de HAPs. Los alcanos pesados presentes en los combustibles así como los tejidos vegetales forman HAPs por el proceso de pirólisis, es decir, reacciones bajo condiciones deficientes de oxígeno (74). Estos son los mecanismos primordiales de formación de HAPs. Siendo la combustión incompleta la mayor fuente de estos hidrocarburos (15). Se afirma además que a mayor contenido de material particulado en la emisión y menor la eficiencia de la combustión mayor es el contenido de HAPs y son a menudo el resultado de la fase inicial de la combustión, además de ello, el contenido total de HAPs aumenta a bajas cargas de operación de los equipos a diésel (55). Cabe mencionar que existen ciertos indicios que el uso de biodiesel podría disminuir la cantidad total emitida (55).

Muchas de las investigaciones sobre la formación de HAPs se llevan a cabo tomando como objeto de estudio la combustión de determinados hidrocarburos (metano u otros alcanos, acetileno, o aromáticos) en presencia de aire o en condiciones de pirólisis y en diferentes tipos de flamas (3). En estas investigaciones se genera o perfecciona, un modelo que simula las reacciones en base a la observación de la combustión controlada y subsecuentemente se afina el modelo, el cual puede llegar a tener más de 1500 reacciones con casi 150 especies en donde se tienen en cuenta la cinética de las reacciones, la termodinámica, la dinámica molecular y la dinámica de fluidos (48).

Una de estas investigaciones por ejemplo (16) se llevó a cabo estudiando la combustión de Tetradecano, un alcano lineal, en un motor diésel de un solo cilindro (lubricado con aceite no aromático) comprobaron que la formación y composición de hidrocarburos ligeros como C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etileno) y C_2H_6 , hidrocarburos pesados, hollín y PAHs (los cuales son especies relacionadas con procesos pirolíticos) y otros derivados nitrogenados y oxigenados, así como alquilbencenos monosustituídos de la forma $C_6H_5CH(CH_3)R_2$, cambia según cambia la proporción de la mezcla aire/combustible. Sin embargo, la *composición cualitativa de PAHs era esencialmente la misma* y se caracteriza por tener anillos no sustituidos de 2 a 7 con prevalencia de naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno y otros como coroneno. Adicionalmente, existe prevalencia de PAHs alquilados livianos cuando se miden en el tubo de escape probablemente debido a reacciones posteriores del ciclo de combustión o en el tubo de escape. Cabe mencionar también la presencia de HAPs acetilénicos y etilénicos tales como etinilnaftaleno y etinilacenaftileno entre otros que pueden derivar de la adición de C_2H_2 (acetileno) a los radicales aromáticos, estos se consideran *Intermediarios* en los procesos que conducen al cierre de los anillos aromáticos (véase la sección 2.3.1). Es significativo además, el hecho que la composición de los HAPs colectados en un motor diésel es similar a la encontrada en las flamas a presión atmosférica o a baja presión, pero subsecuentes reacciones en el ciclo de combustión o en el tubo de escape producen los HAPs sustituidos. Además, la formación de HAPs es más abundante en condiciones de menor proporción de aire (mezcla pobre) y adicionalmente, la concentración de hollín es 10 o 100 veces superior a la de HAPs.

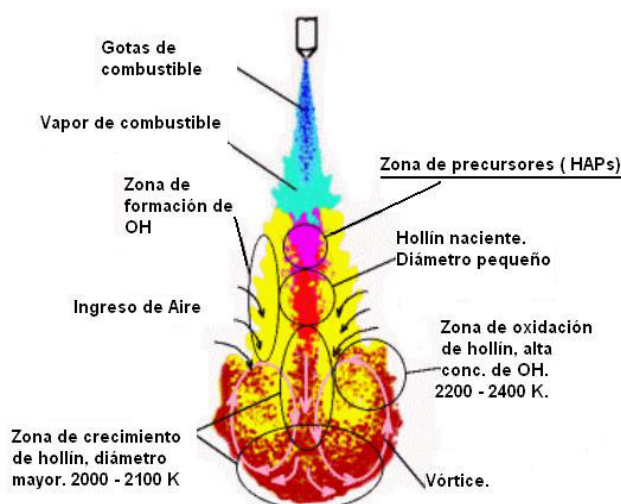
2.2 El hollín.

El hollín es un subproducto de la combustión de los materiales que contienen carbono, por ejemplo, madera y los combustibles fósiles (derivados del petróleo o el carbón mineral). Se encuentra entre las partículas más abundantes del aire ambiente y también del aerosol del aire interior en las industrias. Es la fracción más altamente polimerizada y refractaria de los aerosoles de la combustión y se presenta en cierta variedad de formas, sin embargo, recién formado, exhibe un arreglo de esferas conectadas formando estructuras dendríticas (70), (91).

Existe evidencia que la formación de los Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares está íntimamente ligada a la formación del hollín, y que los efectos mutagénicos de las partículas de hollín y la capacidad del material particulado para inducir tumores está relacionado principalmente con los HAPs (65), (94). Así mismo, existe cierto consenso entre los investigadores en considerar a éstos hidrocarburos como parte del conjunto de precursores involucrados en la química del hollín (32), (36), (51), (58), (82). Se asocia la formación de hollín a la combustión de hidrocarburos en zonas de flama enriquecidas de combustible en un rango determinado de temperaturas (100 – 2000 K) (72), se ha encontrado especies como el Acetileno, los HAPs, así como polimerizaciones que implican la formación de estructuras con alquilo y biarilo.

En la figura 1 se observa un modelo bidimensional de la flama producida por la combustión de diésel que muestra como los investigadores afirman que se estructura una flama de diésel y su composición respecto a la formación del hollín.

Figura 1.
Estructura de una flama de diésel.

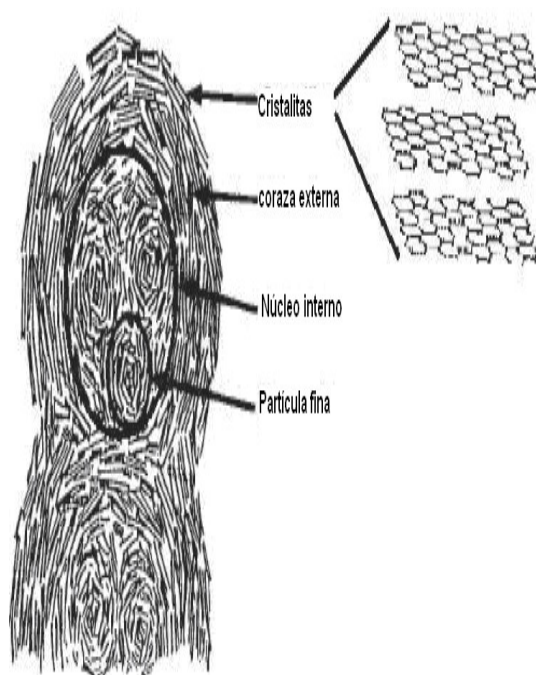


Tomado de Kosaka y cols. "Two dimensional imaging of ignition and soot formation processes in a diesel flame" (50)

Como se mencionó anteriormente, y aún cuando los mecanismos no son del todo entendidos, hay evidencia que apunta hacia la participación de los HAPs en la formación del hollín, por ejemplo estudios por microscopía de transmisión de electrones de alta resolución indican que las partículas primarias (de hollín de combustible diesel), esto es, aquellas a partir de las cuales se forman agregados y estructuras mayores, se componen de un arreglo por capas la cual se podría interpretar como un apilamiento de grandes moléculas de HAPs (46) (véase la figura 2). Sin embargo también se encuentra carbono amorfo (70).

Figura 2.

Diagrama que detalla la microestructura de una esférula de hollín (10 a 80nm), una partícula de hollín de combustible diesel puede contener hasta 4000 de éstas (46).



Desde el punto de vista químico, por ejemplo, cuando se dopa una flama aire – acetileno con hidrógeno se genera una caída en la concentración de HAPs y la correspondiente caída en la formación de hollín (61).

Algunos investigadores afirman que la formación del hollín tendría lugar por la interacción física de los PAHs mas pesados una vez que los PAHs más livianos se hayan formado por los procesos de adición y ciclación de las molécula de hidrocarburos, no obstante, el como se forman las partículas de hollín en fase condensada a partir de la fase gaseosa permanece aún poco entendido (88). Esta interacción podría deberse a fuerzas débiles de Van der Waals (41).

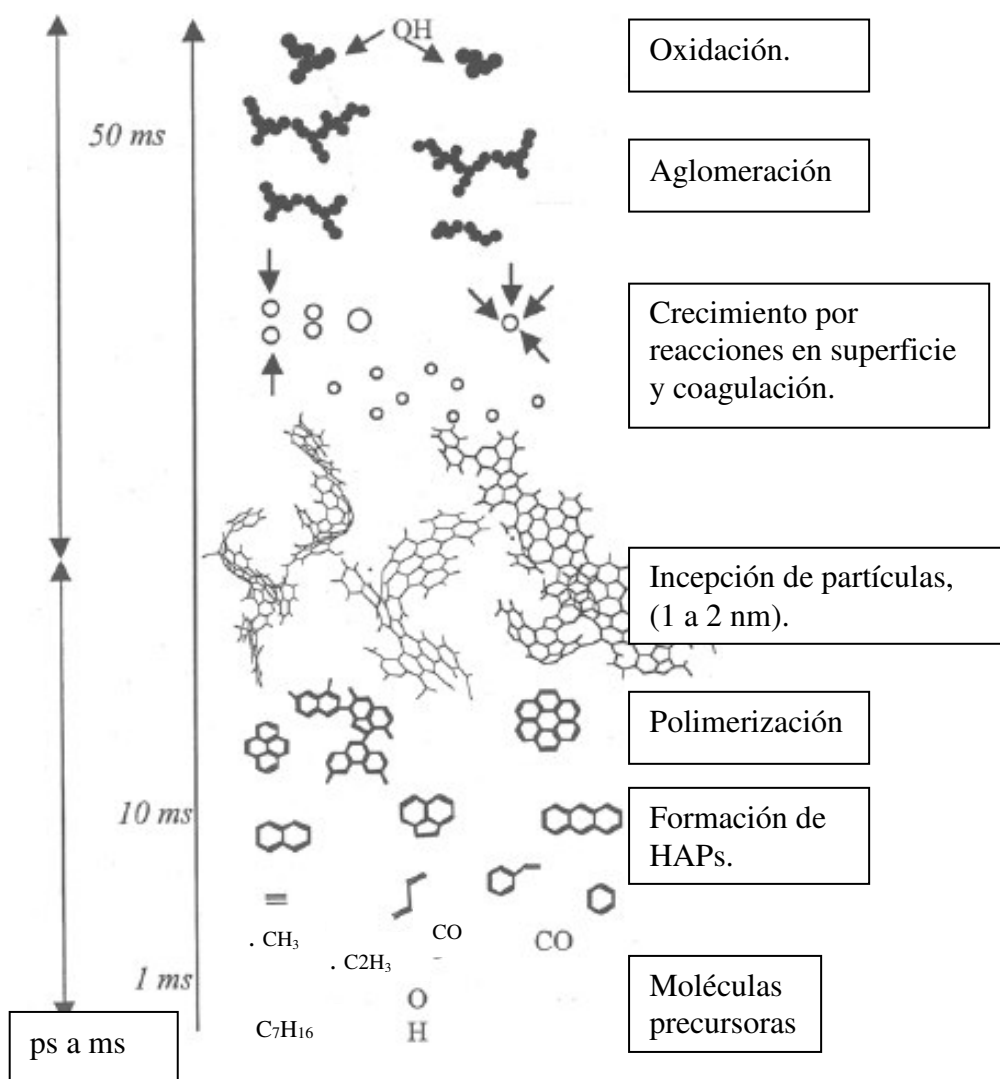
Se usan modelos de simulación pero con relativo éxito para averiguar como se asocian las moléculas de HAPs (88) según este modelo de dinámica molecular, se requerirían grandes moléculas de HAPs para formar clusters suficientemente estables para originar el proceso llamado nucleación que es uno de los primeros procesos de formación de las partículas de hollín (54). Los modelos actuales, bastante complejos, implican varios procesos en la formación del hollín tales como (32) (54):

- Formación de las primeras estructuras aromáticas (precursores).
- Acumulación de anillos aromáticos (nucleación o inepción).
- Reacciones en superficie de partículas (crecimiento y oxidación).
- Coagulación de partículas (coalescencia y formación de estructuras dendríticas de 1 μm a 10 μm).

Aun cuando el modelo más ampliamente aceptado es que el hollín se forme vía la fusión de conglomerados de HAPs, existen algunos indicios, proporcionados por grupos de investigadores (46), que bien podría ser todo lo contrario, es decir, el hollín sería el promotor de la formación de HAPs a través de las reacciones en superficie puesto que experimentalmente encontraron que la formación de partículas de hollín antecede a la formación de HAPs de gran tamaño, véase la figura 5.

En todo caso, en lo que respecta al presente trabajo, describiremos principalmente las reacciones encontradas en la literatura acerca del primer proceso que se acepta precede a la formación de los HAPs, esto es, aquello que los investigadores denominan “la formación de las primeras estructuras aromáticas”.

Figuras 3.
Formación del hollín según Ronald J. Pugmire. (72)



Figuras 4.
Formación del hollín según Ronald J. Pugmire. (72)

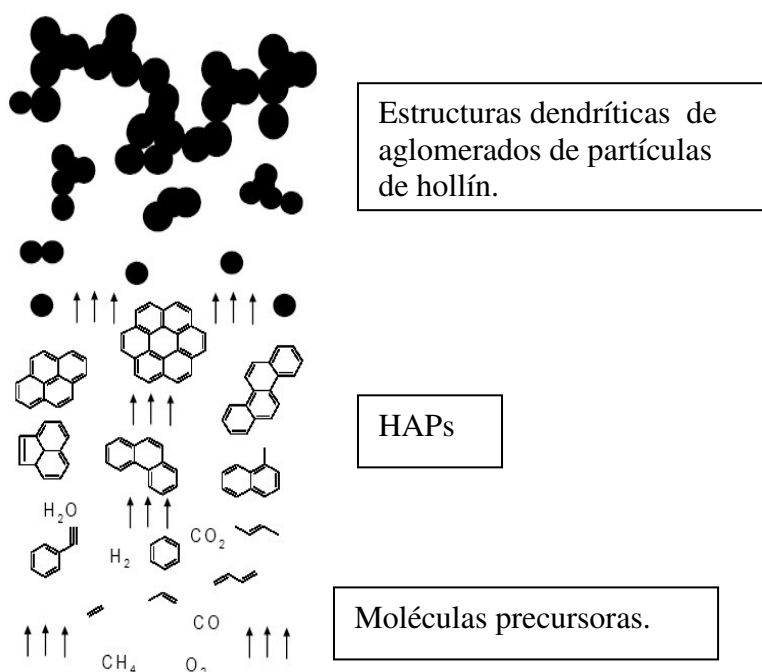
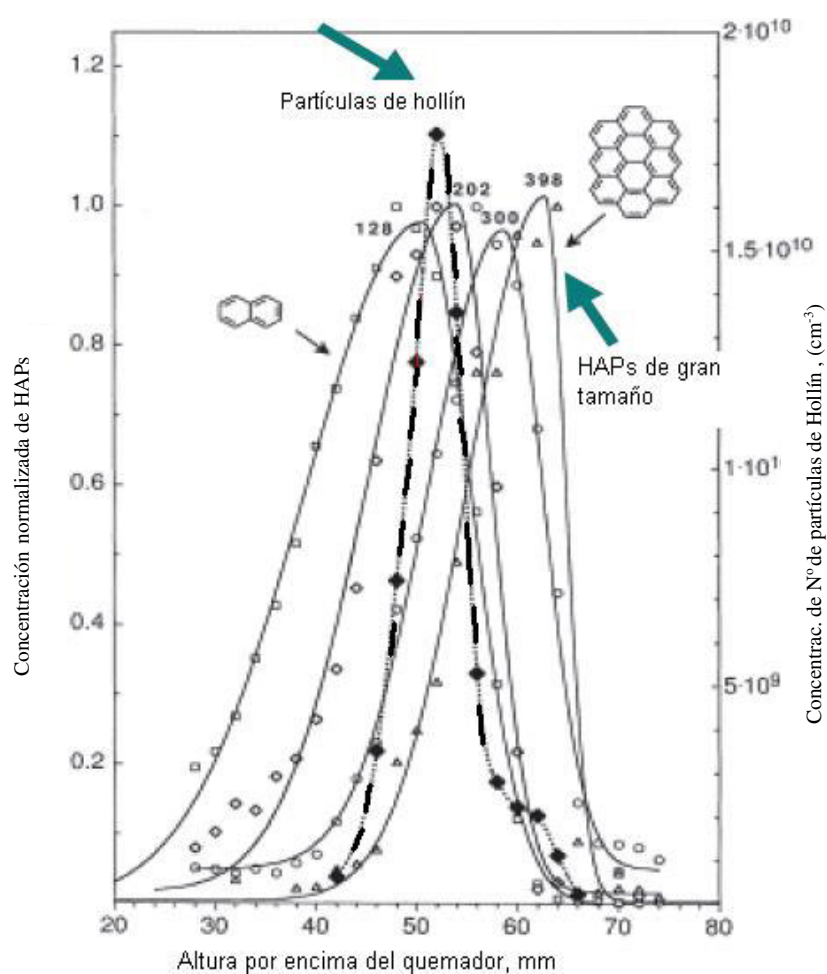


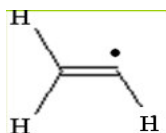
Figura 5.
Distribución de la formación de algunos HAPs y de las partículas de Hollín.



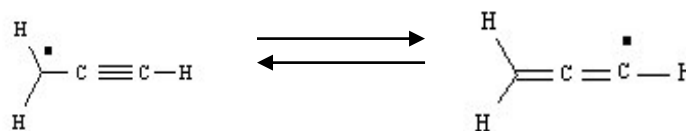
2.3 Formación de los primeros aromáticos.

Resulta interesante en las observaciones experimentales el como la combustión de alcanos lineales tan simples como el metano, etano o propano, pueda producir anillos aromáticos fusionados de hasta 788 amu ($C_{64}H_{20}$) (82). Lo que origina éste proceso es, como se mencionó anteriormente, la pirólisis, un fenómeno que ocurre en zonas ricas en combustible cuando se queman estos hidrocarburos. Esto propicia la formación de ciertas especies estables o no (bajo las condiciones de temperatura y presión de la combustión) que intervienen en las reacciones que originan HAPs. En términos generales listaremos las siguientes especies simples o relativamente simples que se han encontrado en los procesos de combustión y mencionadas en la literatura como precursores de HAPs:

- Acetileno C_2H_2 . Se encuentra inclusive en flamas de alcanos y se forma por la pirólisis del combustible. Se trata de un componente clave en las reacciones para la formación de HAPs. (85)
- Radical Metilo, $\bullet CH_3$.
- Hidrógeno, atómico y molecular, H, H_2 .
- Radical Vinilo $\bullet C_2H_3$.



- Eteno C_2H_4 .
- *Radical Propargilo*, $\bullet C_3H_3$.



Rx 2.1

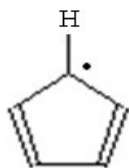
Forma acetilénica

forma alénica.

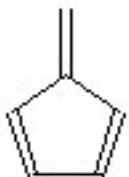
- Butadiiino (diacetileno), C_4H_2 .



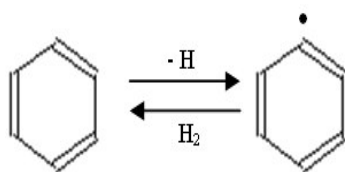
- Radical Ciclopentadienilo, $c\text{-}\bullet\text{C}_5\text{H}_5$.



- Fulveno, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$.

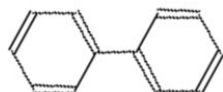


- Benceno y su radical fenilo, C_6H_6 , $\bullet\text{C}_6\text{H}_5$.

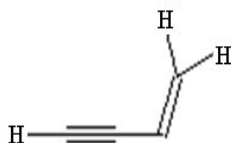


Rx 2.2

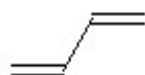
- Bifenilo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$.



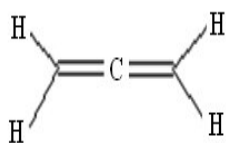
- Vinilacetileno, C_4H_4 .



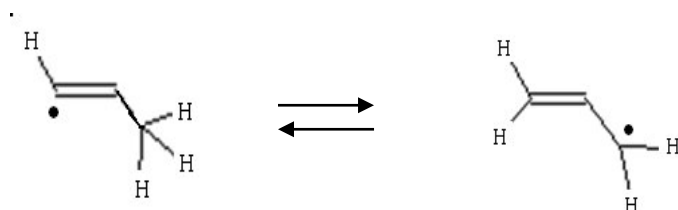
- 1,3 butadieno C_4H_6 .



- Aleno (propadieno).

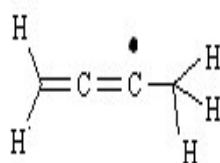


- Radical 2-Metilvinilo, el cual puede isomerizarse en el radical alilo.



Rx 2.3

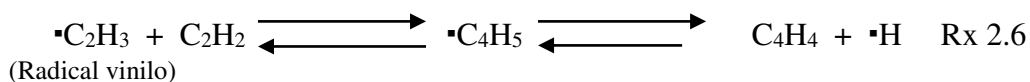
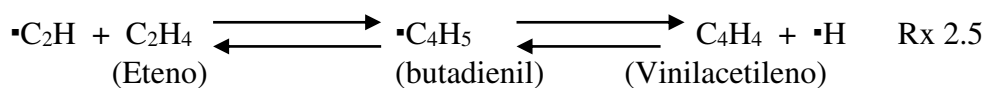
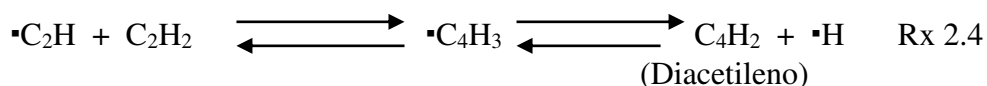
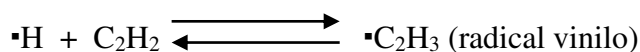
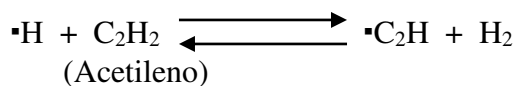
- Radical 1-Metilalenil.



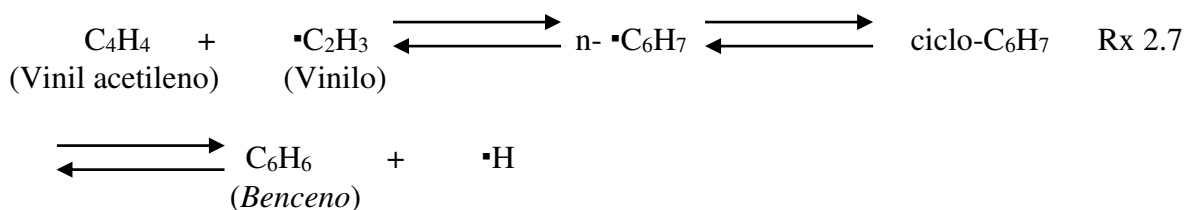
2.3.1 Formación del primer anillo aromático, el benceno.

2.3.1.1 Ruta del carbono par.

Se trata en realidad de un conjunto de reacciones propuestas que implica la adición de moléculas con número de átomos de carbono en pares, primero 2, luego 4 y finalmente 6 (31) (63) (83) conforme a las siguientes reacciones iniciando con la reacción del acetileno formado a partir de la pirólisis del combustible:

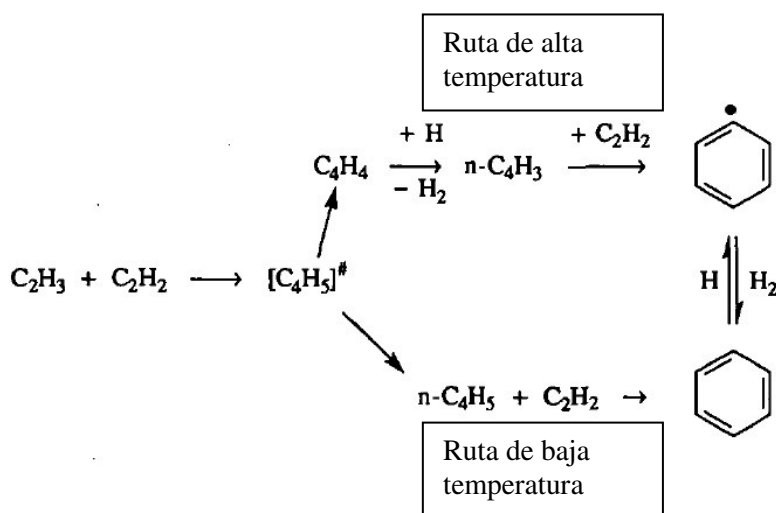


Finalmente las especies de 4 átomos de carbono pueden reaccionar con acetileno u otra especie de dos carbonos para formar radicales de 6 átomos de carbono, los que posteriormente se ciclan formando estructuras aromáticas que pueden perder o ganar Hidrógeno para formar aromáticos estables como el Benceno.

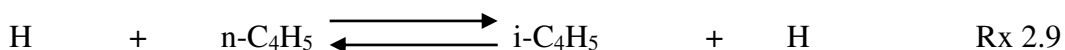
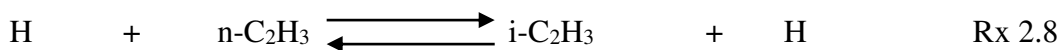


Frencklach (33) propone dos rutas, de alta y de baja temperatura:

Figura 6.

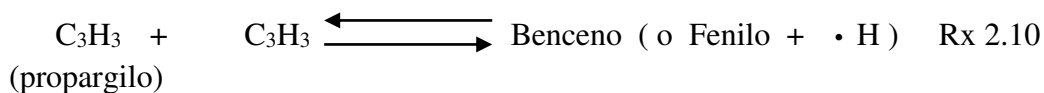


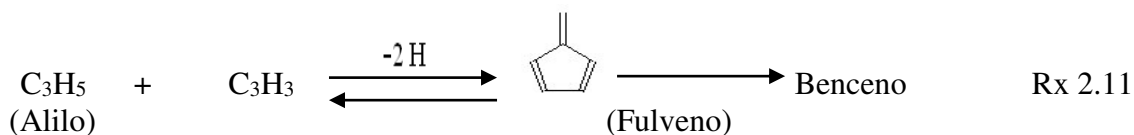
Los opositores (62) a esta ruta de carbono par, afirman que tanto $\text{n-C}_4\text{H}_3$ y $\text{n-C}_4\text{H}_5$ no podrían estar en suficiente cantidad pues tienden a isomerizarse rápidamente:



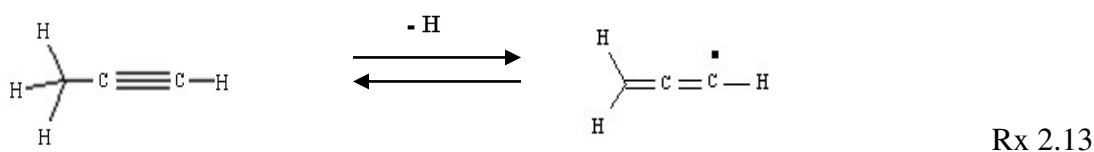
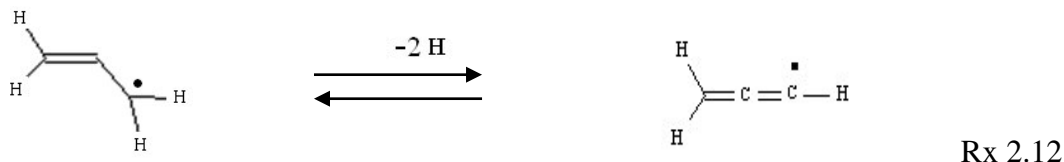
2.3.1.2 La ruta del carbono impar.

En esta ruta de reacciones se propone la reacción de dos radicales propargilo o la del propargilo más alilo, originando directamente Benceno (1), (12), (33), (37), (46), (58).





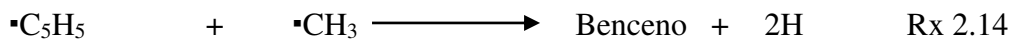
El radical propargilo puede ser formado a su vez por dos reacciones, la dehidrogenación del radical alilo y la dehidrogenación del propino:



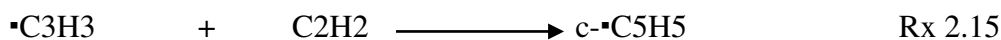
El radical propargilo es una especie muy estable y a pesar de las barreras energéticas para la ciclización, la activación del aducto podría ser suficiente para remontar estas barreras y originar la consecuente formación del benceno.

2.3.1.3 Reacción del ciclopentadienilo con metilo.

También encontramos la reacción del ciclopentadienilo con metilo



El ciclopentadienilo a su vez puede ser formado por la reacción del propargilo (especie altamente estable) y acetileno (especie altamente abundante bajo condiciones de pirólisis)

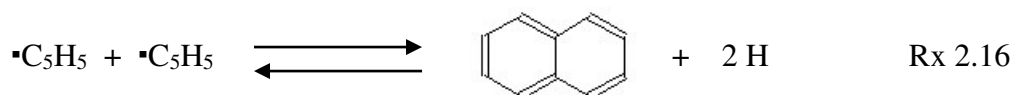


El equilibrio de esta reacción tiende a desplazarse a la derecha por encima de 1700 °C lo cual está dentro del rango de temperaturas para formación de los HAPs, de hecho, la velocidad de la reacción Rx 2.15 es de alrededor de 2 a 1000 veces más rápida que la Rx 2.10.

Se piensa que esta reacción podría jugar un papel importante en la formación de anillos aromáticos en flamas (32).

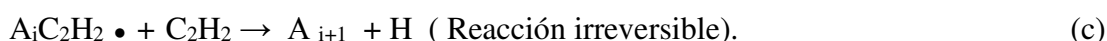
2.3.1.4 Ciclopentadienilo y Naftaleno.

Adicionalmente, se ha propuesto que el ciclopentadienilo podría reaccionar directamente a Naftaleno, el primer HAP de la serie, sin pasar por la formación del benceno (32):



2.3.2. Reacciones para la formación de los HAPs.

2.3.2.1 Mecanismo HACA. Uno de los mecanismos mas populares encontrados en la literatura es el denominado HACA (abstracción de Hidrógeno, adición de carbono vía acetileno) (32), (33) que consiste en la remoción de un átomo de Hidrógeno de un aromático polinuclear ya formado por parte de otro átomo de Hidrógeno para formar Hidrógeno molecular, esto activa al aromático polinuclear que forma un radical, dicho radical reacciona con una molécula de Acetileno formando otro radical, finalmente éste radical reacciona con otra molécula de acetileno cerrando el anillo aromático como se ve a continuación:



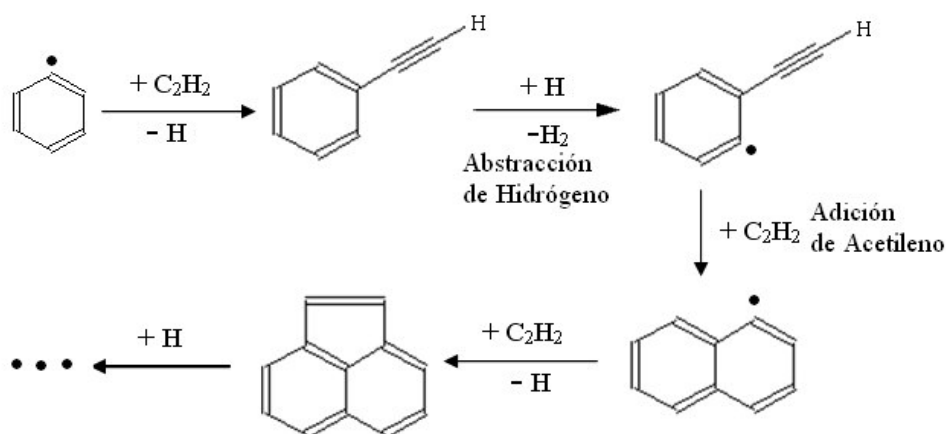
A_i , es el aromático polinuclear con i anillos fusionados, $\text{A}_i\cdot$ es el anillo aromático radical formado por la abstracción de Hidrógeno, y $\text{A}_i\text{C}_2\text{H}_2$ es el radical formado por la adición de C_2H_2 (acetileno) a $\text{A}_i\cdot$ y A_{i+1} es en anillo aromático incrementado con un anillo adicional. Así mismo, Frenklach propone la siguiente ecuación para la cinética de la reacción:

$$\text{Velocidad} = \frac{K_a \frac{[\text{H}]}{[\text{H}_2]}}{\frac{1}{K_b k_c [\text{C}_2\text{H}_2]^2} + \frac{1}{k_b [\text{C}_2\text{H}_2]} + \frac{1}{k_{-a} [\text{H}_2]}} \int r_0 dt \quad \text{Ec-1}$$

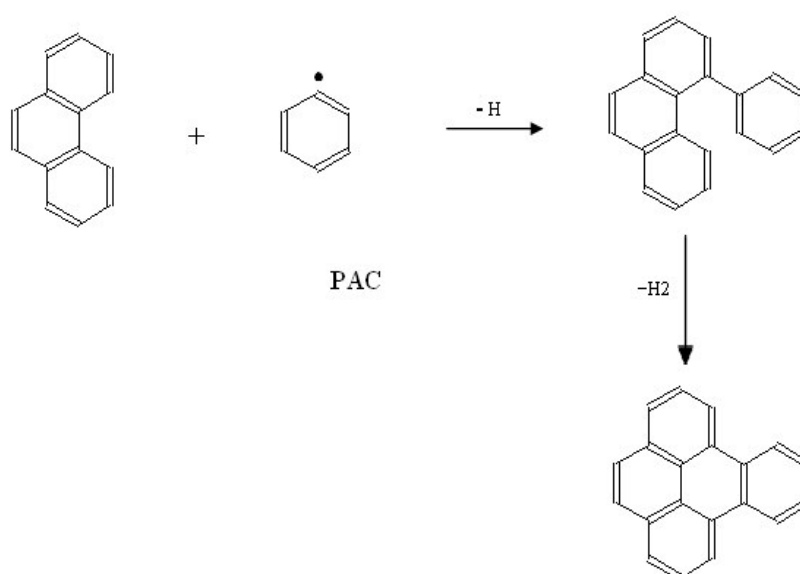
Donde t es el tiempo de reacción, r_0 es la velocidad de formación irreversible de A_{i0} partiendo de las reacciones iniciales, por tanto el término $\int r_0 dt$ representa la contribución de las reacciones de iniciación, es decir, aquellas que conducen a la

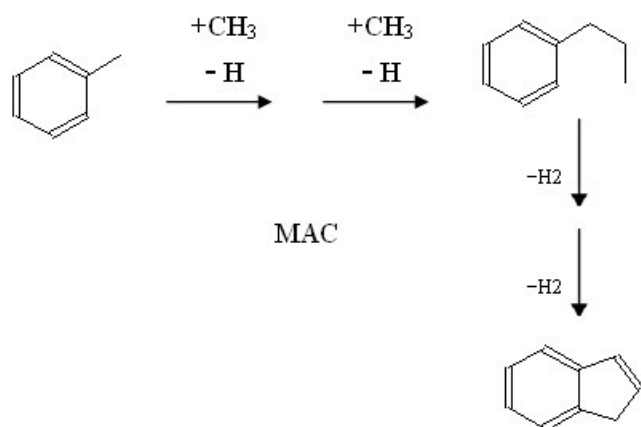
formación de los primeros HAPs. k_j es el coeficiente de reacción de la j ésima reacción y $K_j = k_j/k_{-j}$ es la constante de equilibrio de la j ésima reacción.

Una de las propuestas del modelo HACA es que la formación de un anillo fusionado de mayor tamaño al original, por ser termodinámicamente mas estable, origina un desplazamiento de la reacción a la derecha, lo cual es un aspecto clave de los procesos conducentes a la formación de HAPs (63). Como ejemplo de este mecanismo se puede citar la formación del Acenaftileno a partir del Benceno (33):



Dentro de esta gama de reacciones de adición se encuentra la propuesta por Shukla y Koshi (81), quienes cuestionan la rapidez del mecanismo HACA indicando de que éste tipo de reacciones mas bien desaceleran la síntesis de los PAHs de gran tamaño, ellos proponen el mecanismo PAC, esto es, “adición de fenilo, abstracción de Hidrógeno y ciclación” y el mecanismo MAC, “adición de metilo, dehidrociclación” (éste último para explicar la existencia de estructuras con anillos pentacíclicos) como se ve en las reacciones 2.18 y 2.19.



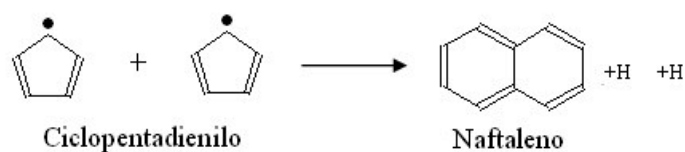


Rx 2.19

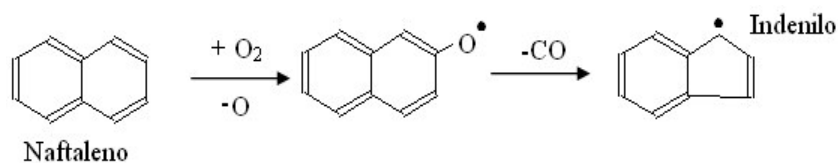
2.3.2.2 Reacciones para la formación de los HAPs.

A continuación se presentan las reacciones encontradas en la literatura que dan cuenta de la formación de los HAPs (las reacciones anteriores también pertenecen a este conjunto de reacciones) (33), (58), (68), (82).

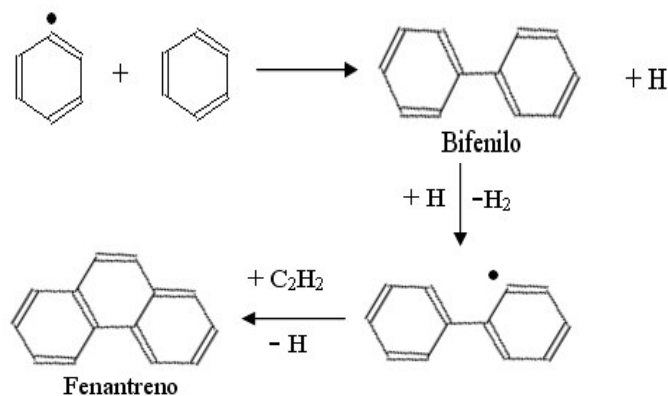
Nº 1



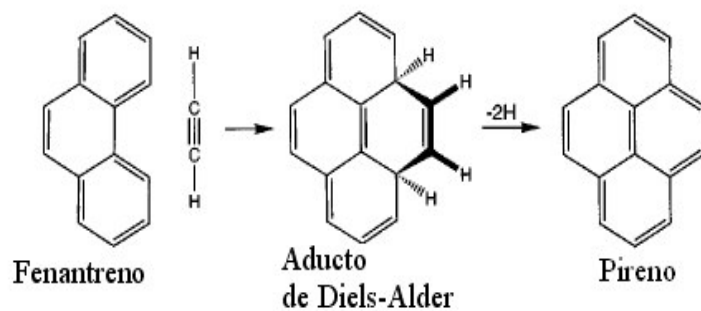
Nº2



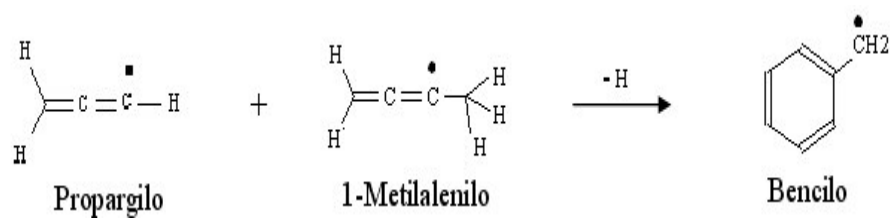
Nº3



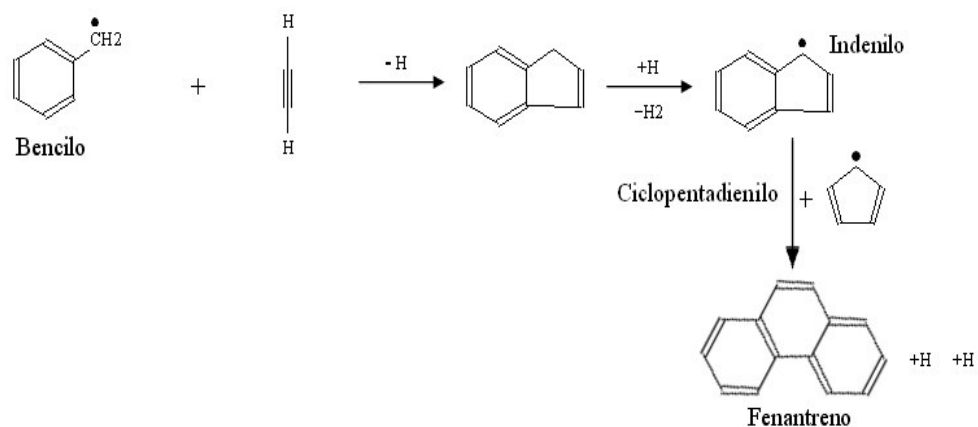
Nº 4



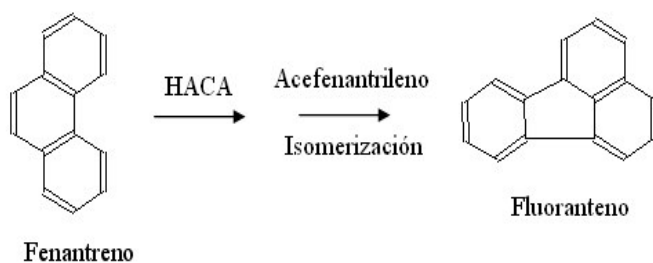
Nº 5



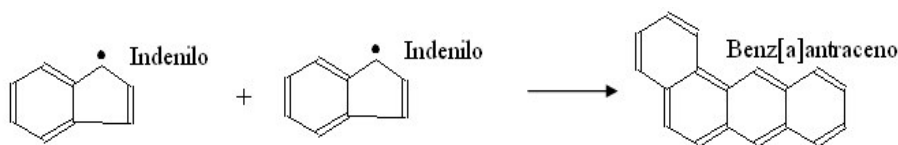
Nº 6



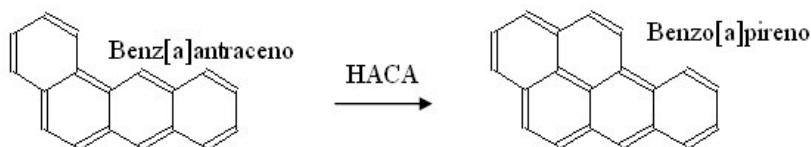
Nº 7.



Nº 8

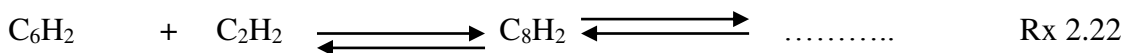
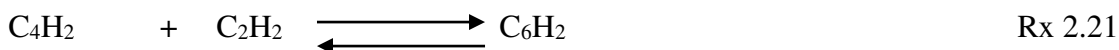


Nº 9.



2.3.2.3 Formación de PAHs vía reacciones de Poliinos.

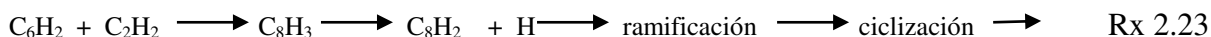
Esta idea provino a partir de hallazgos significativos sobre la formación del hollín. Mencionaremos dos de ellos que se encuentran en un detallado artículo de Indarto (46). Una de estos está relacionada con la figura 5 en la que se observa que la formación de Hollín precede a la formación de los HAPs de gran tamaño lo cual parece contradecir la hipótesis de que los HAPs son precursores de éste y que por el contrario el hollín es el que favorecería la creación de HAPs por adsorción en su superficie. El segundo hallazgo importante es que se han encontrado ciertas especies químicas que desaparecen rápidamente precisamente cuando se están formado las partículas de hollín y no se pueden encontrar mas allá de la zona de reacción de oxidación de la flama, ejemplo de esto es el butadieno que como se mencionó antes es una de las especies que desaparece rápidamente en la mencionada zona de la flama, se piensa que es un intermediario involucrado en la formación de los poliinos mayores como se ve:



Observándose experimentalmente que existen especies de C_{12}H_2 , esta polimerización puede continuar hasta lograr la longitud máxima estable posible, por ejemplo se ha detectado hasta ahora C_{16}H_2 .

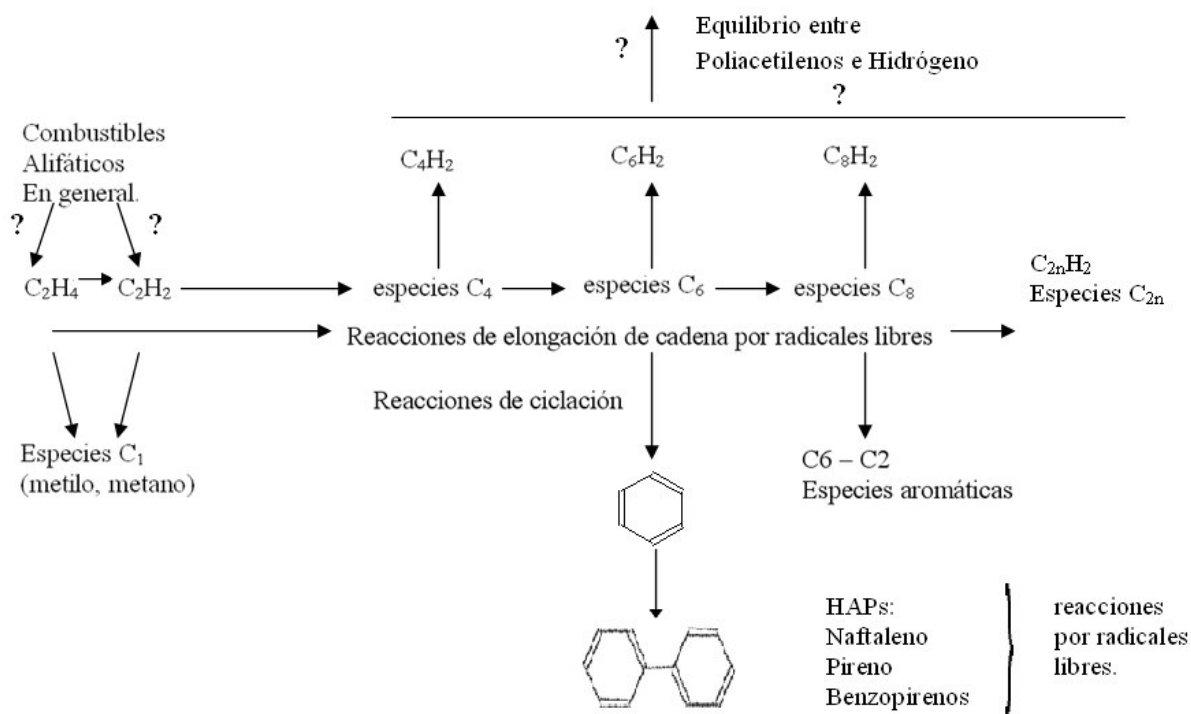
Este mecanismo ha sido reforzado por experimentos de acetileno con acetileno deuterado ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{D}_2$).

En el modelo, se plantea la formación de los precursores del hollín según el esquema:



Se ha propuesto el siguiente modelo para explicar la formación de poliacetilenos y HAPs en flamas enriquecidas premezcladas.

Figura 7. Modelo para explicar la formación de HAPs vía Poliinos.



Tomado de Antonius Indarto. Theoretical Modeling and Mechanistic study of the formation and atmospheric transformations of Polycyclic Aromatic Compounds and carbonaceous particles (46).

2.4 Ocurrencia de los HAPs en el aire.

Se han detectado cerca de 500 HAPs y compuestos relacionados en la atmósfera, además, se han estudiado alrededor de 60 HAPs y cerca de 100 de sus derivados como compuestos potencialmente cancerígenos o mutagénicos (73) (74) (93) pero es el Benzo(a)Pireno (BaP) uno de los mas analizados. Las emisiones de BaP al aire de varias fuentes en Alemania en 1981, ha sido estimado en 18 toneladas, cerca del 30% fue causada por la producción de carbón (coke), 56% por la quema de carbón para producir calor, 13% por las emisiones del parque automotor y menos del 0.5% por la combustión de carbón y petróleo para la generación eléctrica. En el Reino Unido, en un estudio del 2006 (69) se estimó que se emitieron más de 3 toneladas de BaP a la atmósfera, señalan que la industria, el transporte terrestre, la quema industrial y residencial, la quema por agricultura y los incineradores de desperdicios, además de la producción de metales entre otras fuentes, dan cuenta de alrededor del 70% de estas emisiones. Así mismo en México, según Omar Amador Muñoz y cols. (65) el 85% de la contaminación proviene de los vehículos, el 10% de la industria y el 5% de otras

fuentes. Estas actividades se pueden desglosar en sectores que son, sin embargo, difíciles de evaluar, así por ejemplo, la calefacción residencial por la quema de madera, carbón o petróleo, emisiones del parque automotor, generación de electricidad para la industria, los incineradores, la producción de asfalto y otros derivados (aceite pesado por ejemplo), el craqueo de petróleo, el desgaste de los neumáticos, la industria de procesamiento de metales e inclusive la evaporación de suelos contaminados son consideradas fuentes importantes (53). Adicionalmente, estas fuentes varían de país en país, por ejemplo en USA la quema de madera en los hogares se considera como una fuente importante de BaP. Además, en áreas urbanas y suburbanas las emisiones domésticas (quema de carbón, aceite, gas, desperdicios, leña) y las emisiones vehiculares son las que más contribuyen a las emisiones de PAHs a la atmósfera, esto incluye a la porción de combustible no quemado (74) sin embargo en la mayoría de los países industrializados las concentraciones de BaP ha disminuido paulatinamente (ver figura 8 y tabla 2), inclusive en el parque automotor, la disminución se atribuye al uso de los convertidores catalíticos (pudiendo llegar hasta 90% para vehículos a Gasolina) junto con los sistemas de “Intercooling” o “turbo Charging” aunque la disminución es menor en vehículos pesados a Diesel. La reducción también es notable cuando se limita el contenido de aromáticos preexistentes y el contenido de azufre en el combustible de los automóviles, así como la disminución en la quema de carbón cambiando lo que se denomina “matriz energética” a petróleo y especialmente a gas natural como fuentes de energía. También se atribuye a la mejora en las tecnologías para generar energía por combustión que puede llevar a una disminución importante del contenido de HAPs adsorbidos a las partículas (55) En las principales ciudades se pueden encontrar concentraciones diversas de HAPs (véase las tablas 3 y 4) y es común encontrarlos en zonas urbanas, industriales, cerca de las autopistas y en ciertas zonas rurales. Cuando se miden rutinariamente solo se suelen detectar cuantitativamente de 6 a 15 de los varios cientos de PAHs y aunque las variaciones de las concentraciones individuales de estos cambian entre diferentes fuentes de emisión, en conjunto suelen exhibir patrones similares de ciudad en ciudad.

En lo que respecta a la exposición a HAPs dentro de los hogares, están los cigarrillos y la quema de materia orgánica tales como, carbón mineral, petróleo o aceite, gas, desperdicios, madera, residuos vegetales e inclusive excremento seco de ganado para generar calor y para cocinar, considerados como los principales generadores de HAPs, así por ejemplo, se encontraron 14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de HAPs en hogares chinos que usaban carbón y 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en India que usaban biomasa como combustible. Así mismo, se encuentran concentraciones de BaP que van de 1.3 a 9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la combustión de madera y excremento de ganado (74). En comparación podemos decir que en calles muy transitadas de países desarrollados, se encuentra solamente hasta 6 ng/m^3 . Lamentablemente es en los centros laborales (salud ocupacional) donde se hallan concentraciones muy altas, en tales casos se usan muestreadores estacionarios o portátiles en periodos de 8 horas. Por ejemplo en plantas de carbón antiguas se hallan concentraciones desde 5 a 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en diferentes locaciones de las instalaciones,

también en la industria del aluminio se pueden encontrar concentraciones altas, inclusive mas de 10 ug/m3.

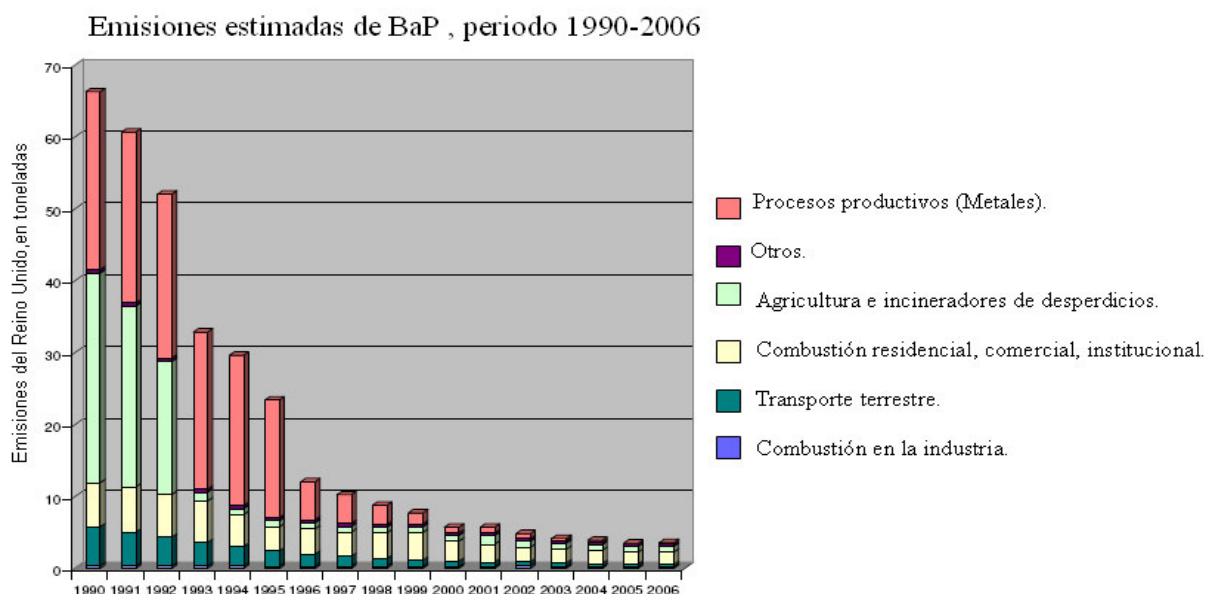
Tabla 2.
Contribución por tipo de fuente a las emisiones totales de HAPs.

Tipo de Fuente	Contribución relativa (%) a la emisión total de HAPs	
	Año 1990	Año 2003
Sector residencial	3.2	30.8
Sector comercial	2.1	
Solventes y otros usos de productos.		17.9
Otros procesos industriales	1.6	12.3
Producción de metales	9.3	9.3
Hierro y Acero	8.6	
Autos de pasajeros		4.0
Vehículos pesados		2.8
Vehículos ligeros		1.7
Metales no ferrosos	2.3	3.1
Quema para agricultura	1.4	2.2
Incineradores de basura	30.1	1.9
Otros residuos	9.9	
Producción eléctrica y de calor	25.1	
Otras fuentes	6.4	15
Emisiones totales	2.4 ktoneladas/año	1.3 ktoneladas/año

Tomado de Ravindra K. et al. (74)

Figura 8.

Emisiones estimadas de Benzo[a]pireno en el Reino Unido.



Tomado de Annual report for 2007 on the UK PAH monitoring and analysis network.(69)

Tabla 3.
HAPs detectados en diversas zonas de Europa. Valor medio anual en ng/m³.

Compuesto	Sitio muy alejado	Área Rural	Área Urbana	Zona con tráfico	Zona Industrial
Acenafteno	0.01	0.3 – 2.6			98
Acenaftileno	0.01				
Antraceno	No detectable.	0.04 – 15		0.2 – 0.6	1.1
Benz(a)antraceno	0.00 – 0.02	0.01 – 0.9	0.2 – 1.3	0.6 – 4.2	0.37 – 42
<i>Benzo(a)pireno</i>	0.02	0.02 – 1.6	0.4 – 2	0.7 – 3.1	0.5 – 39
Benzo(e)pireno	0.01 – 0.02	0.18 – 1.1	0.2 – 2.1	0.9 – 3.7	0.65 – 80
Benzo(b)fluoranteno	0.00 – 0.01	0.04 – 0.6			0.3 – 34
Benzo(ghi)perileno	0.01	0.15 – 1.0	0.5 – 2.8	1 – 4.7	0.7 – 52
Benzo(j)fluoranteno					
Benzo(k)fluoranteno		0.04 – 0.32	0.2 – 1		0.3 – 17
Criseno		0.02 – 4.4	0.3 – 2.2		0.3 – 37
Coroneno	0.00 – 0.01	0.02 – 0.5	0.1 – 0.6	0.4 – 2.5	0.26 – 5.2
Dibenz(a,h)antraceno	No detectable.	0.02 – 1.1	0.06 – 0.3	0.1 – 0.4	0.05 – 7.5
Fluoranteno	0.14	0.04 – 7.4			42
Fluoreno	0.2 – 0.4	0.3 – 46		9.9 – 16.7	
Indeno(123-cd)pireno	0.02 – 0.04	0.04 – 0.2	0.3 – 2.1	1.3 – 2.6	0.4 – 37
Fenantreno	0.1 – 0.3	0.42 – 150			16
Pireno	0.08	0.1 – 6.1	0.24 – 1.2	9.2 – 15	75

Tomado de “Ambiental air pollution by polycyclic aromatic Hydrocarbons, PAHs”. European commission. Position Paper, 2001. (31)

Tabla 4.

Valores encontrados en la bibliografía para concentraciones totales de HAPs o de BaP

País	concentración ng/um3	Fuente
* Brasil. * Brasil (Sao Paulo), TSP, varias zonas en invierno. * Brasil, Salvador, estación de buses (BaP).	84.5 3.1 / 2.73 / 1.92 3.06	Tavares et. al. 2004. Vasconcellos et al. 2003. de P. Pereira et al., 2002.
* China. * China (Hong Kong) PM _{2.5} * China (Hong Kong), BaP, todo el año. * China (Macao) invierno, de noche y de día. * China (Guangzhou), HAPs totales: particulado+fase gaseosa. * China, Tianjin, 9 meses (particulado PM ₁₀).	170 - 490 4.87 / 41.75 490 13-51 / 16-80. 336.7 23.4 - 513	Simoneit et. al 1991. Guo et al., 2003. Ho and Lee, 2002. Qi et al. 2001. Li et al. 2006. Shi J. et al. 2008.
* Croacia (Zageb, verano-invierno). BaP.	0.05 - 5.12	Šišovic, 2002.
* España (Oviedo), HAPs totales: particulado+fase gaseosa. Varios meses.	28 - 76	Leal-Granadillo et al. 1998.
* EE UU. * EE. UU (Massachussets, estación de buses).	48.3 - 58.3 16 - 29	Simick et al. 1997. Levi et al., 2001.
* Egipto (Alejandría).	32	Barakat 2002.
* Hungría (Budapest). Exposición de policía de tránsito y otros.	60.7 - 79.2	Szaniszló y Ungváry, 2001
* India, diversas zonas.	20 - 190	Raiyani(1993), Pandit(1996), Vaishali(1997). Chattopadhyay(1998).
* Inglaterra.	20 - 164	Coleman et al 1997, Gardner et al, 1995.
* Italia (Florencia), BaP	2.1	Lodoviei, 2003.
* Japón, Tokio.	19	Chetwittayalachan, 2002.
* Malasia, zona urbana.	7 - 9	Fang et al. 1999. Omar et al 2002.
* México. * México (material particulado). * México, zona urbana. TSP+PUF * México, suroeste. PM ₁₀ / PTS, promedio de varios meses	60 - 910 17 - 582 5.04-10.77 11.6 / 8.1	Marr, 2004. Velazco et al., 2004. Álvarez et al. 2001 Amador et al. 2001.
* Tailandia (Bangkok)	52	Chetwittayalachan, 2002.

Tomado de Rajput y Lakhani (42) (73) y de las publicaciones de algunos autores.

2.5 Derivados de importancia.

Respecto de los derivados, podemos mencionar aquellos que se forman al reaccionar los HAPs con otros contaminantes atmosféricos tales como OH, Ozono, óxidos de nitrógeno (reacciones en fase gaseosa o en fase heterogénea) y dióxido de azufre, dando lugar a Nitro HAPs y Oxi HAPs (NHAPs y OHAPs), entre otros. La agencia de protección ambiental de Estados Unidos (24) indica que al menos 16 NitroPAHs pueden ser encontrados en las emisiones de los vehículos a Diesel. En un estudio muy detallado sobre el origen, concentración y distribución en fase gaseosa/particulado de estos derivados de los HAPs muestreados en dos locaciones de los Alpes Franceses, realizado por A. Albinet y cols., (4) encontraron que, comparativamente hablando, la suma de concentraciones de 10 HAPs, 6 OHAPs y 11 NHAPs siempre era mayor en invierno que en verano (a veces de un orden de magnitud), los autores del estudio explican que esto podría deberse a varios factores, por ejemplo el hecho que, en invierno, los pobladores locales incrementen el uso de la calefacción a gas o derivados del petróleo, la menor fotodescomposición y posiblemente la inversión térmica, común en aquella zona, que originaría la acumulación de polutantes en general. Podemos mencionar adicionalmente, que en invierno también se presenta una pérdida de eficiencia en la combustión de automóviles, menor dispersión y degradación de contaminantes. Por el contrario, en verano, la dispersión es mayor así como la fotodegradación y reacciones con Ozono (especialmente para Benz(a)Pireno y Benzo(a)antraceno), así como el incremento de la evaporación de algunos HAPs semivolátiles del particulado.

En ese estudio se encontró que la concentración de OHAPs tanto en verano como en invierno fue del mismo orden de magnitud que los HAPs, mientras que los NHAPs fueron uno o dos órdenes de magnitud más bajos. Asimismo, tanto en verano como en invierno, 9-fluorenona, 9,10-Antraquinona y 1-Naftaldehído fueron, en todo lugar muestreado, los OHAPs más abundantes variando de 20-70%; 10-60% y 10-40% respectivamente, detectándose también Benzantrona. Además, 2+3 Nitrofluoranteno, 2-Nitropireno, 9-Nitroantraceno y 1-Nitronaftaleno fueron los NHAPs más abundantes, variando su concentración relativa entre invierno y verano.

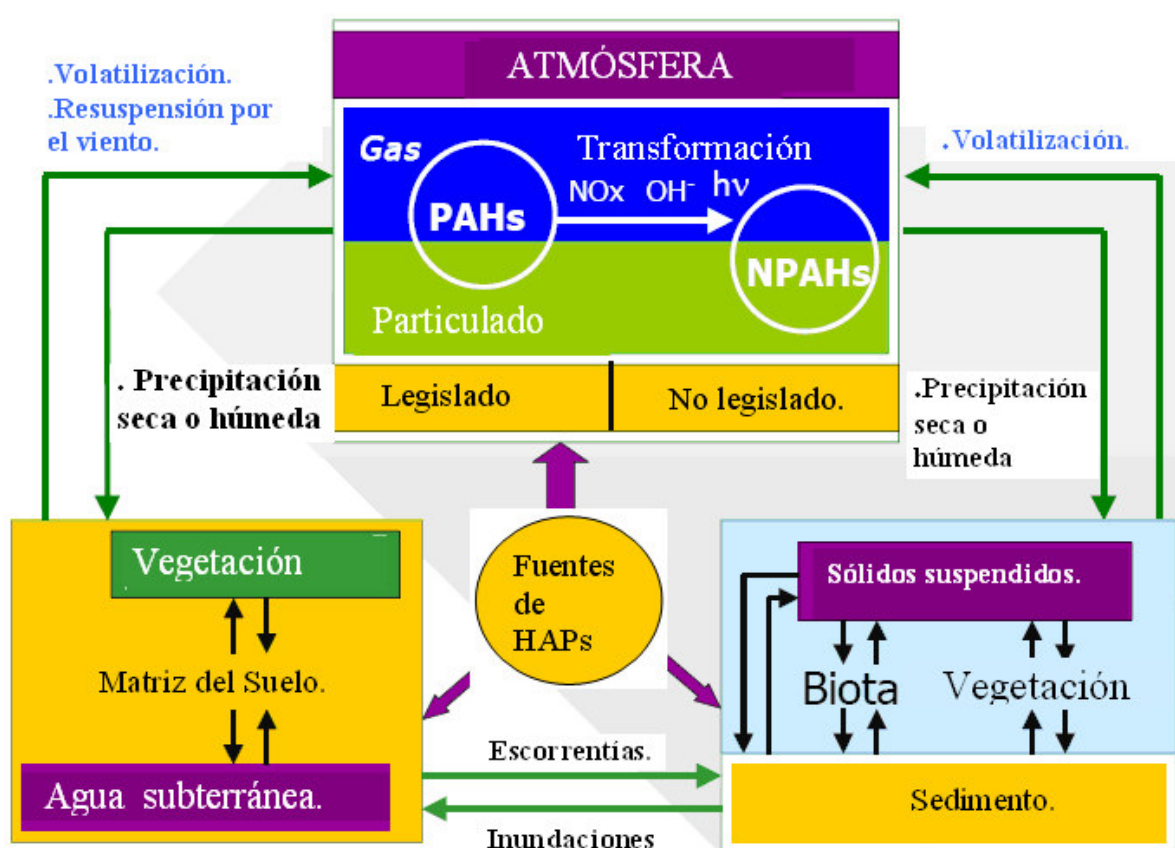
Para este mismo estudio, tanto en verano como en invierno, un porcentaje importante de los HAPs, NHAPs y OHAPs (entre 90 y 60%) estaban asociados a las partículas muy finas (tamaño menor a 1.3 micras), aunque con una tendencia, en verano, de los NHAPs, a asociarse a las partículas algo mayores (de 1.3 a 4.2 micras).

Un hallazgo importante es que similares concentraciones, para algunos de estos derivados, se han reportado en estudios homólogos en ciudades de otros países, por ejemplo, Marcella en Francia, Disburg en Alemania, Portland, Salt lake city y Boston en Estados Unidos, Alger en Argelia, Santiago de Chile, Nápoles y Milán en Italia, Sao Paulo en Brasil, Atenas en Grecia, Barcelona en España y Birmigham en Inglaterra. Cabe mencionar que la fracción de HAPs, OHAPs y NHAPs asociados al material particulado, para este estudio, está fuertemente asociado al peso molecular y a las condiciones ambientales. Los compuestos más livianos (peso molecular < 202 gr/mol) fueron detectados principalmente en fase gaseosa (más del 50%) lo cual los vuelve más móviles en el medio ambiente, mientras que más del 90% de los compuestos con mas

de 4 anillos fueron detectados en el material particulado en todo los puntos de muestreo y tanto en verano como en invierno.

Como se mencionó anteriormente los HAPs en la atmósfera están distribuidos *entre la fase vapor y el material particulado* (74), en una proporción que depende de la temperatura y de sus propiedades físicas (en especial la presión de vapor de líquido sobreenfriado). Por otro lado, la distribución de los semivolátiles orgánicos, entre ellos los HAPs, entre la fase gaseosa y el material particulado controla su tasa de remoción por la humedad y la precipitación seca y de este modo su captura por la vegetación.

Figura 9.
Distribución de los HAPs y Nitro HAPs en la atmósfera.



Tomado de: Cohen y cols. (17)

Tanto la adsorción como la absorción parecen gobernar la distribución de los HAPs en el gas / particulado, así, algunos estudios (73) indican que los HAPs menos volátiles se asocian al material particulado mas fino y los semivolátiles al particulado mas grueso. Adicionalmente ellos encontraron un fuerte incremento de la concentración de HAPs asociados al particulado en invierno (40-392 ng/m³) comparado con el verano (15-78 ng/m³) lo cual atribuyen a una combinación de contribuciones por factores de emisión, condiciones de dispersión, factores meteorológicos (59) y mecanismos químicos (por ejemplo, HAPs de 2 a 3 anillos, son más móviles en el medio ambiente), se piensa también que el material particulado podría proteger a los HAPs adsorbidos de la

fotodescomposición, además de ello la presencia de otros hidrocarburos podría contribuir a que algunos HAPs permanezcan retenidos en el material particulado (74).

2.6 Trazado de fuentes de emisión de HAPs.

A menudo se emplean las concentraciones de los propios HAPs como indicadores de su origen (74). Se asume que los compuestos con propiedades similares usados como indicadores se diluyen en la atmósfera en la misma extensión y que las proporciones relativas de sus concentraciones permanecen constantes desde las fuentes hasta el receptor, así por ejemplo:

- La prevalencia de Criseno y benzo(k)fluoranteno es indicativo de la quema de carbón mineral.
- Altos niveles de benzo(g,h,i)pireno, coroneno y fenantreno se encuentran asociados a las emisiones vehiculares.
- Las emisiones de los camiones a diesel contienen altas concentraciones de HAPs mas ligeros, en tanto que los vehículos livianos a gasolina emiten mas HAPs pesados tales como Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno y coroneno.
- Pireno, fluoranteno y fenantreno abundan en las emisiones de los incineradores.
- La quema de aceite combustible se ha reportado como asociado a altos niveles de Fluoreno, Fluoranteno y Pireno.
- Pireno y Criseno se asocian con la quema industrial de Petróleo.
- El Fluoranteno y el Pireno son emitidos tanto por los vehículos a petróleo como a diesel con el adicional de Indeno(1,2,3-cd)pireno para los vehículos a petróleo.
- Así mismo Fenantreno, Pireno, Criseno, Fluoranteno, Benzo(b)Fluoranteno y Benzo(k)fluoranteno son emitidos por vehículos a diesel. (54)
- La quema de leña en cocinas rudimentarias muestra una predominancia de benzo(a)pireno y cuando se usa kerosene o carbón la predominancia es de dibenz(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Otro estudio sin embargo sugiere los siguientes indicadores (11):

- Benzo (g,h,i) perileno y Coroneno caracterizan a las emisiones de los vehículos a gasolina.
- Fluoranteno, Criseno y Pireno caracterizan a las emisiones por diesel.
- Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno y Pireno son indicadores de quema de madera.
- Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a) antraceno y Criseno son marcadores de quema de carbón.
- Antraceno, Fenantreno, Benz(a) pireno y Benzo(g,h,i)perileno y Criseno se sugiere como asociados a las emisiones de la industria del acero.

También se puede usar las proporciones relativas de los HAPs para trazar su origen (cociente de diagnóstico) (34), (73), (74), según estos autores se puede usar las proporciones de diversos HAPs para determinar su origen (ver tabla 5), esta forma de

estimación resulta atractiva debido a su potencial como herramienta de diagnóstico, pero, por supuesto, no está libre de cuestionamientos.

Tabla 5

Diversas proporciones relativas de HAPs como indicadores de su origen.

Proporción relativa de algunos HAPs indicadores.	Material combustible.				
	Diesel	Gasolina	Madera	Carbón	Otros.
Fluoranteno ÷ (Fluoranteno+ Pireno).		0,4 - 0,6			
	0,6 - 0,7				
		0,4			
				0,53	
			0,74		
Indeno(1,2,3-cd)pireno ÷ (Indeno(1,2,3-cd)pireno+ Benzo(ghi)perileno).				0,56	
	0,37	0,18			
	0,35 - 0,7				
		0,21 - 0,22		0,33	
Benzo(a) antraceno ÷ (Benzo(a) antraceno+ Criseno).					
		0,22 - 0,55			
				0,5	
	> 0,73	0,49			
Benzo(a)pireno ÷ (Benzo(a)pireno + Criseno).					0,33
	0,5	0,73			Equipos con convertidor catalítico.
	≈ 1,0	0,4			0,39 - 0,51
					Tráfico vehicular.
Indeno(1,2,3-cd)pireno ÷ Benzo(ghi)perileno o Benzo(a)pireno ÷ Benzo(ghi)perileno.		<0,4		>1,25	
					0,39 - 0,51
					Tráfico vehicular.
					0,5 - 0,6
					Tráfico vehicular.
Fluoreno ÷ (fluoreno+Pireno).	> 0,5	< 0,5			
Benzo(b)fluoranteno ÷ Benzo(k)fluoranteno.	>0,5				
Fluoranteno ÷ Benzo(e) pireno					3.5±0.5, Emisiones de automóviles.
Pireno ÷ Benz(a)Pireno	10	1			
Fluoranteno ÷ Pireno					0.6 Tráfico vehicular.
Benz(b)fluoranteno ÷ Acenaftileno	0.101	0.139	22.2	14.6	0.113, uso doméstico de diesel.
Benz(b)fluoranteno ÷ Fluoreno	0.047	0.05	3.68	4.23	
Dibenz(a,h)antraceno ÷ Acenaftileno	0.063	0.182	19.07	11.08	
Dibenzo(a,h)antraceno ÷ Fluoreno	0.029	0.066	3.17	3.21	
Benzo(b)fluoranteno ÷ Benzo(k)fluoranteno.	1.54	1.31	27.47	53.23	

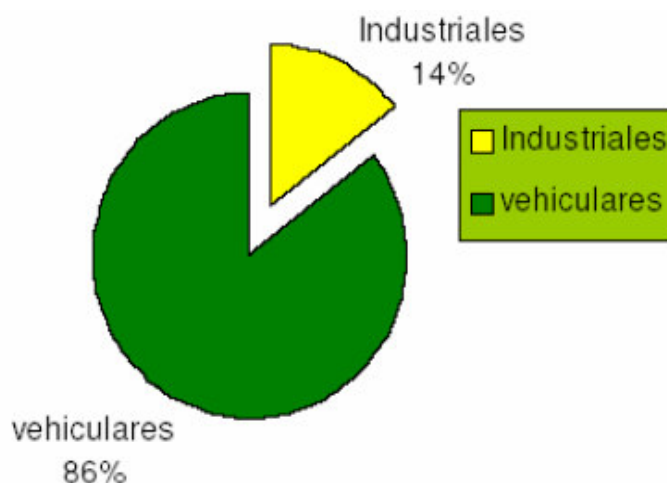
Tomado de Rajput N. y Lakhani A., que cita a otros autores. (74) (73)

3. IMPORTANCIA.

La polución del aire es la presencia de material no deseable en el aire en cantidades suficientes para producir efectos adversos sobre la salud. La organización mundial de la salud estima que mas de 500 000 personas mueren cada año prematuramente debido a la presencia de material particulado en el aire. Las zonas urbanas densamente pobladas pasaron de los problemas por smog proveniente de la industria, a los problemas por las emisiones del parque automotor, una de las mayores fuentes de emisiones hoy en día en grandes ciudades como México, Santiago y por supuesto en Lima (véase las figuras N° 10 y 11) y que el viento se encarga de distribuir hacia el interior de la ciudad (véase la figura 12). Un indicador de la naturaleza del origen de la contaminación en ciudades como Lima es que la cantidad de contaminantes disminuye drásticamente en horas de la madrugada (de 2 a 4 am) que para PM_{10} es de alrededor de $8\mu g/m^3$, comparado con los $290\mu g/m^3$ que puede alcanzar en horas de mayor tráfico (19). La situación es pues preocupante debido a que peatones y usuarios de transporte público estamos expuestos cada día a una dosis de polutantes de diversa naturaleza, concentración y tamaño; inorgánicos y orgánicos.

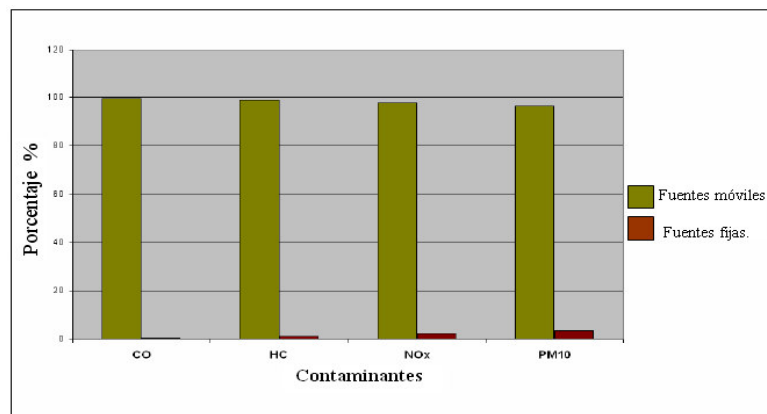
De hecho, existen materiales de referencia certificado (CRM) como el distribuido por la NIST de Estados Unidos (66) en cuya composición se encuentran HAPs, Nitro-HAPs, PCBs, Pesticidas, entre otros polutantes orgánicos e inorgánicos y no es otra cosa mas que polvo urbano.

Figura 10.
Diagrama de fuente de emisiones en lima, año 2001.



Tomado del informe No 116 de la defensoría del pueblo (19).

Figura 11.
Contribución porcentual por fuente de contaminación.



Tomado del informe No 116 de la defensoría del pueblo. (19)

Figura 12.
Vientos dominantes en Lima y Callao.



Tomado del informe No 116 de la defensoría del pueblo. (19)

La polución del aire afecta a millones de personas en todo el mundo y sus efectos adversos sobre la salud de las poblaciones humanas causa gran preocupación. Estudios al respecto muestran una creciente morbilidad y mortalidad debido a la polución del aire (18) estos efectos podrían ser, enfermedades respiratorias, decaimiento en la función pulmonar, enfermedades cardiorrespiratorias (45) incremento en el riesgo de contraer cáncer de pulmón, genotoxicidad en varios tejidos, mutaciones heredables (en ratones), entre otros. Existen actualmente varios métodos y compuestos que se monitorean hora tras hora o cada 24 horas, inclusive en tiempo real (64), (76), (78) existiendo redes de estaciones de monitoreo en varias ciudades. Los polutantes mas comúnmente estudiados son:

- a) PTS (partículas totales en suspensión).
- b) PM₁₀ (partículas con tamaño aerodinámico menor de 10 micras).
- c) PM_{2.5} (partículas con tamaño aerodinámico menor de 2.5 micras), asociado a las emisiones de los automóviles y productos de la combustión. (26), (59).
- d) NO_x (óxidos de Nitrogeno).
- e) SO₂.
- f) H₂S.
- g) COVs (compuestos orgánicos volátiles) y otros precursores de Ozono.
- h) Ozono.
- i) HAPs.

Los HAPs, en particular, han sido detectados en fase gaseosa y en el material particulado del aire de las zonas urbanas, entre los cuales, Benzo(a)pireno (B(a)P) y dibenzo(a,l)pireno (DB(a,l)P) han sido ampliamente estudiados y se les encuentra en diversas mezclas complejas como humo de tabaco, emisiones de los autos y en el aire contaminado. Lo que es aun más significativo es el hecho que recientemente (junio del 2012) la IARC (International Agency for research of cancer) (94) ha clasificado las emisiones de las máquinas a diesel como cancerígenas para humanos (Grupo1) y su exposición se asocia con suficiente evidencia con el cáncer de pulmón e inclusive, es sospechoso de incrementar el riesgo de contraer cáncer de vejiga. Lo preocupante del este asunto es que todo los habitantes de las ciudades estamos expuestos de una u otra manera a este tipo de emisiones, sea por los automóviles y maquinaria en general, en el aire ambiente o el centro de trabajo y se sabe que pueden ingresar incluso a los hogares (45).

Como países en vías de desarrollo dependemos largamente de los países desarrollados tecnológicamente para la mejora en el diseño de los vehículos y maquinaria a diesel para un uso más eficiente y la reducción de las emisiones. Sin embargo, lo que si depende de las autoridades nacionales es regular la calidad del combustible (contenido de Azufre por ejemplo), así como las normas actuales que regulan las emisiones, el cambio a gas natural vehicular (GNV), las revisiones técnicas llevadas a cabo de modo riguroso y por supuesto la importación de vehículos usados y los incentivos para la renovación (20).

4. RUTAS DE EXPOSICIÓN.

4.1 Aire.

El tamaño de las partículas determina su comportamiento en tracto respiratorio, así, las partículas mayores se depositan principalmente en la región nasal y extratorácica. En contraste, las partículas más finas (PM₁₀, PM_{2.5}) pueden alcanzar inclusive los alveolos pulmonares (24), (26).

Debido al amplio rango de puntos de ebullición (desde 200°C hasta unos 500°C) de los HAPs y de las condiciones ambientales, estos se distribuyen entre la fase vapor y el material particulado suspendido en el aire en tasas que dependen de la temperatura y de

sus propiedades físicas, en especial de su presión de vapor sobreenfriado. Es importante mencionar que los HAPs mas ligeros, que permanecen principalmente en la fase vapor, son los mas abundantes (52), (55) y tienen menor mutagenicidad y carcinogenicidad comparados con los mas pesados (5 y 6 anillos) que están asociados principalmente al material particulado, sin embargo como se mencionó anteriormente, los HAPs mas livianos constituyen una fracción importante del total de HAPs y pueden reaccionar con otros contaminantes atmosféricos para formar derivados aún mas tóxicos.

El humo de tabaco.

El contenido promedio de BaP en el humo de un cigarrillo era de 35ng antes de 1960, 18ng entre 1978 y 1979, en los cigarrillos actuales bajos en alquitrán suelen ser de 10ng como BaP. En hogares extremadamente contaminados con humo de cigarrillo era de 22ng/m³ (92). No obstante en un estudio efectuado en USA, estado de Massachussets, para doce marcas comunes de cigarrillos se pudo encontrar cantidades que oscilaban entre 51.8 a 94.5 ng de Benzo(a) Pireno por cigarrillo.

4.2 Agua potable.

El análisis de varias muestras de agua potable para seis HAPs, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, BaP, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno resultó que la concentración colectiva de estos por lo general no excedía 0.1 ug/L . Las concentraciones de estos seis HAPs estaban entre 0.01 y 0.1 ug/L en el 90% de las muestras y mayor de 0.11 ug/L en el 1%. Las concentraciones de BaP en agua potable en los países desarrollados van de 0.002 a 0.024 ug/litro. (92)

4.3 Alimentos.

Los Hidrocarburos aromáticos polinucleares se pueden encontrar en cierta cantidad en algunos alimentos, dependiendo del modo de cocción, preservación y almacenamiento, encontrándose en carnes, peces, verduras y frutas. En un estudio realizado en Alemania los PAHs más frecuentes fueron benzo(b)fluoranteno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, sin embargo es el criseno el que se encontró en una concentración individual más alta de 36 ug/Kg. en el grupo de azúcar y endulzantes, los alimentos que mas contribuían a la ingesta diaria de PAHs fueron los endulzantes, cereales, aceites y nueces (92). Sin embargo el estudio no menciona los HAPs formados in situ debido a los procesos a los que posteriormente podrían ser sometidos los alimentos. Cabe mencionar la alta contaminación por HAPs debido a la cocción en parrillas y hornos a leña de carnes y pescado, en los cuales se puede encontrar concentraciones tan altas como 164 ug/Kg. como PAHs totales (30ug/Kg de Benz(a)pireno) (21), que bien podría ser la mayor fuente de exposición a HAPs por alimentos.

4.4 Suelo.

Los PAHs se encuentran en todos los suelos superficiales. La concentración típica en suelo forestal va desde 5ug a 100 ug/Kg. Cantidades significativas de PAHs se transfieren hacia los suelos forestales debido a las hojas que caen pues estos compuestos son adsorbidos desde el aire hacia la materia orgánica tal como las hojas y otras partes de las plantas. El suelo rural contiene PAHs cancerígenos entre 10 a 100 ug/kg originado principalmente por la precipitación atmosférica. Sin embargo, ocasionalmente se puede encontrar valores tan altos como 1000 ug/kg en ambos tipos de suelos, rural y forestal. La mayoría de los suelos urbanos caen en el rango de 600 a 3000 ug/kg, los valores altos suelen estar asociados a zonas muy industrializadas y tráfico intenso. Hay casos en los que el polvo de zonas con tráfico intenso puede alcanzar valores de entre 8000 a 336 000 ug/Kg.

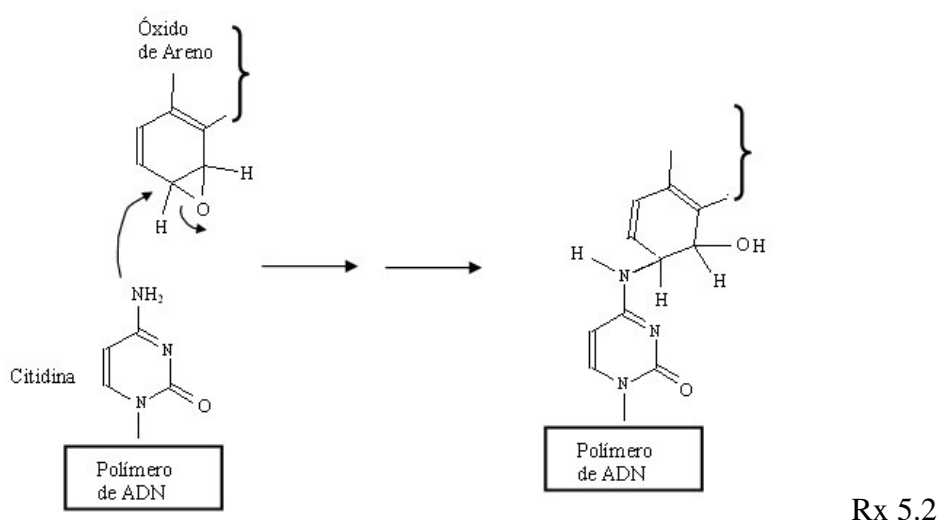
5. TOXICINÉTICA.

Se considera que entre mayor el peso molecular mayor es la carcinogenicidad, (74), (93) y a menor peso la toxicidad es más aguda. (14)

Estos compuestos experimentan reacciones durante el propio proceso de combustión o por la fotodescomposición producto de la radiación ultravioleta de la luz solar. Los PAHs también pueden reaccionar con otros contaminantes atmosféricos tales como OH, Ozono, óxidos de nitrógeno (en fase gaseosa o reacciones en fase heterogénea), y dióxido de azufre, dando lugar a Nitro HAPs y Oxi HAPs (NHAPs y OHAPs), dionas, y ácidos sulfónicos. En este sentido, cabe mencionar que los derivados nitrogenados (NHAPs) pueden dar cuenta de hasta un 20% del potencial carcinogénico del material particulado (5). Es importante agregar que los derivados antes mencionados, pueden ser aun más cancerígenos que los PAHs originales debido a que sus rutas metabólicas son, comparativamente, más cortas (5), (92), esto porque pueden actuar directamente y producir daño celular sin requerir la activación enzimática previa como si lo requieren los PAHs (4).

Se considera que los HAPs más tóxicos son el benz(a) Pireno, el Dibenzo(a,h)antraceno, el benzo(b)fluoranteno, dibenzo(a,l)pireno, los cuales han sido reconocidos con suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales y probablemente cancerígenos en humanos (6). La mutagenicidad del Benzo(a)pireno (B(a)P) y dibenzo(a,l)pireno (DB(a,l)P) puede ser atribuida a tres distintas vías de activación metabólica de los PAHs, que sin embargo siempre requieren la bioactivación mediada por CYP (93) que son, la vía del diol epóxido, la vía de la quinona y la vía del catión radical, y se sugiere que estos tres pasos metabólicos podrían estar involucrados en los estados de promoción o iniciación de la carcinogénesis. En la vía del diol epóxido, los HAPs son oxidados por las enzimas del citocromo P450 (del cual depende su bioactivación) a un transdihidrodiol el cual es posteriormente oxidado a los altamente mutagénicos diol

epóxidos electrofílicos. Así, el (+)-anti-B(a)P-7,8-diol 9, 10 epóxido, (B(a)PDE), por ejemplo es el metabolito responsable de la iniciación de la mayoría de los tumores por parte del Benz(a)Pireno, estos se unen a los residuos Desoxiadenosina y Desoxiguanosina en la molécula de ADN. La formación de los aductos covalentes de estos HAPs diol-epóxidos se correlaciona con la formación de tumores y está vinculado al riesgo de contraer cáncer, sin embargo los estudios son llevados a cabo principalmente sobre HAPs individuales, no obstante la presencia de otros compuestos en el material particulado puede alterar la activación de los PAHs por el citocromo, sea incrementando o disminuyendo su actividad (18). En la figura se observa la formación de un aducto de BaP con Citidina, una de las bases del ADN:



Tomado de Wade L. G. Jr. Química Orgánica (90).

6. MÉTODOS DE MUESTREO EN AIRE.

La forma de muestreo mas común es capturar los compuestos de interés en filtros de fibra de cuarzo o vidrio, solos o en combinación con espuma de Poliuretano (PUF) pudiéndose usar también resinas sintéticas como el XAD-2 o una capa de espuma con otra de resina (27). De este modo, mientras que el filtro captura el material particulado y por ende a los HAPs asociados a éste, la espuma (o la resina o una combinación de ambos) permite la colección de los HAPs más livianos que logran atravesar la fibra sin ser retenidos. Sin embargo, cabe mencionar que puede ocurrir la volatilización de los HAPs semivolátiles y la evaporación de los no volátiles durante el muestreo, desde el filtro hacia la espuma (o resina) por lo que EPA afirma que analizar por separado el

filtro y la resina no representaría la concentración real de los HAPs en cada fracción individual y mas bien el conjunto fibra+resina(o espuma) transportados juntos y extraídos posteriormente en el laboratorio constituyen el valor original de la muestra (27). Adicionalmente a estas observaciones algunos estudios muestran que el sistema EPA de Filtro+Resina de muestreo para PAHs podría no ser tan eficaz como se pensaba (74). Así, podría ocurrir degradación química especialmente por agentes tales como Óxidos de nitrógeno NO_x, radicales Hidroxilo OH, Halógenos, Ácido Nítrico, Peróxido de Hidrógeno y Ozono que puede ocurrir durante el muestreo. Los investigadores sugieren que se adicione un componente catalizador llamado denuder (44), este dispositivo compuesto de un tubo cerámico con estructura similar a las celdas de un panal e impregnado de óxido de manganeso elimina selectivamente y a temperatura ambiente sustancias oxidantes como el ozono, dicho dispositivo se colocaría previo al filtro de cuarzo que colecta el material particulado. En un estudio sobre el impacto que tendría el Ozono sobre la concentración de BaP, Harald Creutzmacher et al, encontró que la degradación podría ser hasta 50%.

El diseño de Filtro+Resina que EPA indica en el método TO-13A es, en esencia, un equipo PTS (para partículas totales en suspensión) pero modificado, se compone de un cabezal cilíndrico de metal que aloja una rejilla de acero para sostener al filtro de cuarzo (de 10.2cm de diámetro) y un recipiente de vidrio el cual contiene a la resina XAD2 (unos 200g) o a un tapón de espuma de poliuretano o a una combinación de ambos, véase figura 14.

Como se mencionó anteriormente, en la práctica se puede encontrar al menos tres métodos de muestreo para HAPs (véase la tabla 6): colectarlos en un filtro de partículas totales en suspensión PTS, colectarlos en filtro PM10 o colectarlos en un sistema tipo EPA TO-13A es decir, filtro PTS junto a resina XAD-2 o espuma de poliuretano.

En lo que respecta al presente trabajo se tomaron las muestras colectando el particulado en filtros de fibra de cuarzo usando equipos convencionales de alto volumen para partículas menores de 10 micras de tamaño aerodinámico, conocido como Hivol-PM10 conforme a lo encontrado en la bibliografía y por la disponibilidad de estos equipos en el laboratorio (5), (65), (73), (79). Como limitante de este tipo de muestreo, por supuesto, está el hecho de que no se pueda capturar los HAPs más livianos si lo comparamos con el sistema de filtro+resina cuyo rango es más amplio.

Tabla 6.
Muestreo, tratamiento de muestra y técnicas analíticas usadas en varios países.

País	Forma de muestreo	Método de Extracción	Método de purificación	Análisis	HAPs de interés	Método de calibración	Método de análisis
México	PTS y PM10	Ciclohexano , DCM y acetona	Ultrasonido y Soxhlet.	GC-MS	11 HAPs	Estándar interno deuterado.	
Brasil	PM10	Diclorometano, 20 horas en Soxhlet.	Columna de sílica tipo Nucleosil 100-10	GC-MS	PAHs, Nitro-PAHs y Oxi-PAHs	Estándar externo.	
Argentina	PM10, HiVol	ASE, Hexano.	Columna de sílica gel.	HPLC-Fluo.	15 HAPs		
Colombia	PM10, HiVol	DCM: Hexano, Soxhlet.	Columna de sílica y Alúmina	GC-MS	16 HAPs de EPA	Estándar interno.	EPA TO-13A
Chile	PM10, HiVol	DCM	Columna de sílica gel.	GC-MS			
Inglaterra	HiVol (particulado + gas), filtro PTS, filtro PUF.	Soxhlet ; DCM, HEX o Tolueno.	Columna de Sílica gel o Alúmina. Tubos de SPE.	HPLC-UV HPLC-FLUO. GC-MS.	Lista de EPA + COR+ BNT.	SRM 1647 NIST 16 HAPs, SRM 1648 y SRM 1649.	Método de la EPA TO-13A para cuantificación.
Finlandia	HiVol (solo el particulado). PM10: 1066 m3/h (24 h); filtros de teflón; 6 muestreos por mes.	Soxhlet.	Extracción liq.-liq. Columna de sílica gel o alúmina.	GC-MS en modo SIM, estándares internos deuterados.	31 HAPs y sus derivados	CRM-088 (lodo de agua servida). SRM -1650 (material particulado de Diesel).	
Austria	HiVol: (particulado y fase gaseosa) 15m3/hora (24hrs), GFF, 5 muestras por mes en una semana.	Soxhlet: HEX+Eter dietílico, 20 horas.	Tubos SPE.	GC-MS en modo SIM, estándar interno deuterado.	Lista de HAPs de EPA + marcadores específicos de Tráfico y combustión.	Solución de HAPs deuterados.	ISO 12884
Italia	HiVol (particulado) TSP o PM10, 24 horas en GFF cada 3 a 6 días.	Extracción por ultrasonido, en Ciclohexano .	Cromatografía de capa fina en Sílica gel.	GC-FID, GC-MS, estándar externo.	7 HAPs (clasificación 2A o 2B de la IARC.	Solución estándar.	Decreto ministerial 1994.
España	HiVol (particulado), TSP impactor en cascada (particulado) en GFF.	Soxhlet, en Ciclohexano , DCM o DCM+Acetona.	Columna de Sílica gel o Alúmina.	GC-MS	17 HAPs		

País	Forma de muestreo	Método de Extracción	Método de purificación	Análisis	HAPs de interés	Método de calibración	Método de análisis
Grecia	HiVol (particulado), TPS 60m3/h (24hrs); GFF. Impactor de cascada (particulado) 60m3/h. HVS particulado y gas, 50m3/h filtro + PUF, LVS (particulado + gas) 30 l/min.	Soxhlet en Ciclohexano o Benceno. Extracción ultrasónica en DCM o Hexano +Ciclohexano o Acetonitrilo.	Extracción líquido-líquido en Dimetil-formamida : Agua. Cromatografía en columna de sílica gel o Alúmina.	GC-FID. GC-MS (estándar interno). HPLC-FLUO con estándar interno.	Lista de HAPs de la EPA.		
Alemania	HiVol particulado+ gas, en filtro y PUF.			HPLC-FLUO. GC-FID estándar interno.	32 HAPs.		Guía VDI 3875 parte 1 (1996).
Bélgica (Flandes)	LVS solo particulado, TSP 40 l/min; GFF, muestreo diario.	Extracción ultrasónica en DCM.		HPLC-FLUO	10 HAPs	16 HAPs de material de referencia estándar 1647.	
Francia	HiVol particulado+ gas 15m3/h; fibra de Cuarzo,+PUF; LVs particulado + gas XAD-2+filtro.	Soxhlet, DCM. Extracción acelerada con DCM.		HPLC-UV. HPLC-FLUO, estándar externo.	Lista de HAPs de EPA		
Dinamarca	LVS particulado, 40l/min; filtros de nitrato de celulosa/acetato.	Tolueno en Soxhlet por 24hrs.	Columna de sílica o alúmina.	GC-FID. GC-MS.	6 HAPs.		
Agra, India 2006.	Filtros de fibra de vidrio de PTS en Hivol. 1,4 m3/min, 24 a 30 horas	Ultrasonido con DCM 3veces, concentrado a 1mL	Columna de 1cm con 5gr de sílica, elución con DCM.	GC-FID	15 HAPs	Estándar externo, con estándar certificado de 16 HAPs	Se coextrajeron adiciones a filtros y se analizaron filtros blanco

HiVol : muestreador de alto volumen, Hivol.

LVS : Muestreador de bajo volumen, Low Vol.

PUF : Espuma de Poliuretano.

XAD-2: Resina sintética de copolímero de poliestireno.

TSP : partículas totales en suspensión, PTS.

DCM : Diclorometano.

HEX : Hexano.

SPE : Extracción en fase sólida, tubos empacados con material sólido de diversa composición, empleados para la purificación de extractos en solvente.

HPLC-UV: Cromatografía líquida de alta presión con detector UV.

HPLC-FLUO: Cromatografía líquida de alta presión, detector de fluorescencia.

GC-MS : Cromatografía de gases con espectrometría de masas.

GC-FID : Cromatografía de gases con detector de ionización por flama.

COR : Coroneno.

SRM : Materia de referencia estándar.

NIST : Instituto de estándares y tecnología de Estados Unidos.

PM10 : Muestreador de partículas menores de 10 micras.

SIM : En GC-MS, indica que la señal ha sido colectada solo para iones selectos.

TSP : filtro de PTS, partículas totales en suspensión.

GFF : filtro de fibra de vidrio.

Para mantener el flujo de aire de la muestra en un margen estrecho a lo largo del periodo de muestreo (usualmente 24 horas) se usan dos estrategias, señalaremos las indicadas en el método EPA IO-2.1 de PTS (26).

6.1 Sistemas de control de flujo de masa.

En este tipo de sistemas el flujo es sensado y controlado activamente a un valor determinado preestablecido. El sistema cuenta con un sensor de flujo conectado a un controlador de flujo de masa el que a su vez comanda la velocidad del motor de succión.

6.2 Sistemas de control de flujo volumétrico.

En estos sistemas se controla el flujo volumétrico haciendo uso de las propiedades físicas que tiene un tubo alargado en forma de trompeta, llamado cuello venturi. Bajo determinadas circunstancias se alcanza una velocidad constante en el tubo de modo que el flujo a través del sistema está en función de las condiciones de presión y temperatura en la sección superior del equipo y no en los cambios en la velocidad del motor. Por ello el desempeño de estos sistemas depende esencialmente del diseño del tubo Venturi y la medición de la presión y la temperatura. Este es el sistema más difundido por su bajo costo.

En todo caso, una vez colectada la muestra se debe refrigerar a 4°C o menos y conservada hasta por 7 días antes de ser extraída, luego, el extracto se puede conservar en frío por un máximo de 40 días (27).

Para el muestreo de HAPs, según el método usado, se puede encontrar algunas variantes en el modo de muestrear el aire, dos de ellos están relacionados con el presente trabajo:

6.3 EPA TO-13A.

Es el método desarrollado por EPA y la American Society for Testing and Materials (ASTM) (7), (27) para el muestreo de PAHs y otros semivolátiles (pesticidas y PCBs por ejemplo) en aire ambiente. El equipo es capaz de colectar tanto los HAPs asociados al particulado (colectados en filtros de cuarzo) como los HAPs en fase gaseosa (colectados en resina XAD-2 o espuma de poliuretano). El equipo es, en esencia, un HiVol modificado, consiste de un cabezal de muestreo que contiene al filtro de cuarzo y un envase para alojar la resina o a la espuma o a ambos (figuras 13 y 14). Como se puede observar, el aire a muestrear pasa primero por el filtro de cuarzo donde se retienen las partículas totales en suspensión y por ende los HAPs adsorbidos a éstas, luego el aire pasa por la resina (o la espuma) y los vapores de HAPs que no fueron retenidos en el filtro son adsorbidos por el material. Una vez terminado el periodo de muestreo, el filtro de cuarzo y la resina se llevan al laboratorio y son extraídos juntos, empleando Hexano con Éter etílico al 5% en aparato Soxhlet, el extracto se concentra en equipo

Kuderna-Danish en baño maría y se purifica con gel de sílice, finalmente, se agrega estándar interno y se analiza por Cromatografía de Gases.

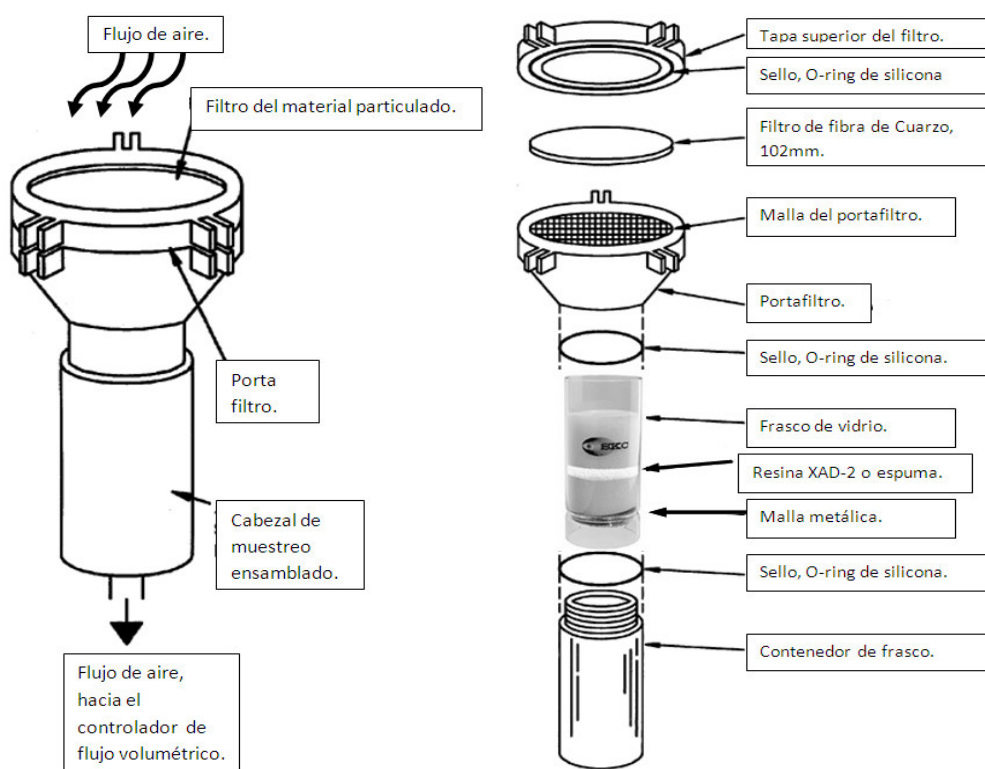
La calibración de este equipo de muestreo (27) es similar a los Hivol de flujo volumétrico convencionales, solo que el dispositivo, llamado orificio de resistencia variable, tiene una base adaptada a la forma circular del cabezal para este método. La calibración se debe efectuar cuando:

- El equipo se pretenda usar por primera vez.
- Cuando se haya sometido el equipo a mantenimiento o reparación mayor.
- Cuando por motivo de una verificación se haya encontrado que existe una desviación de más del 7% respecto de la curva de calibración.
- Antes o después de cada muestreo.
- Cuando se planee usar otro medio de colección de muestra diferente con el cual fue originalmente calibrado el equipo.
- Otra frecuencia recomendada por el fabricante o que la que el laboratorio decida.

Figura 13.
Equipo de muestreo para HAPs, Pesticidas y PCBs en aire, según EPA TO-13A.



Figura 14.
Esquema del cabezal de muestreo para HAPs y otros semivolátiles en aire, según
EPA TO-13A, ensamblado y en detalle.



6.4 EPA IO-2.1

Método típico de muestreo de alto volumen para partículas (26) con diámetro aerodinámico menor a 10 micras, conocido comúnmente como Hivol-PM10. Consiste principalmente del cabezal selector de tamaño de partículas que descansa sobre el portafiltro sobre el cual se coloca el filtro de cuarzo de 8 X 10 pulgadas, de este modo el aire, con las partículas en suspensión, ingresa por el cabezal selector de tamaño el cual deja pasar solo las partículas iguales o menores a 10um de diámetro aerodinámico las que luego son retenidas por el filtro. El objetivo es mantener un flujo constante de 1.13 m³/min a 1.7m³/min \pm 10% para el cual está diseñado el cabezal (26), (86), (87) y que garantiza una velocidad óptima a través de los ductos internos del cabezal para la selección apropiada de los tamaños de las partículas. Para evitar el rebote y retener de las partículas de tamaño no apropiado que posteriormente podrían atravesar los selectores de tamaño se emplea grasa de silicona en ciertas partes del cabezal.

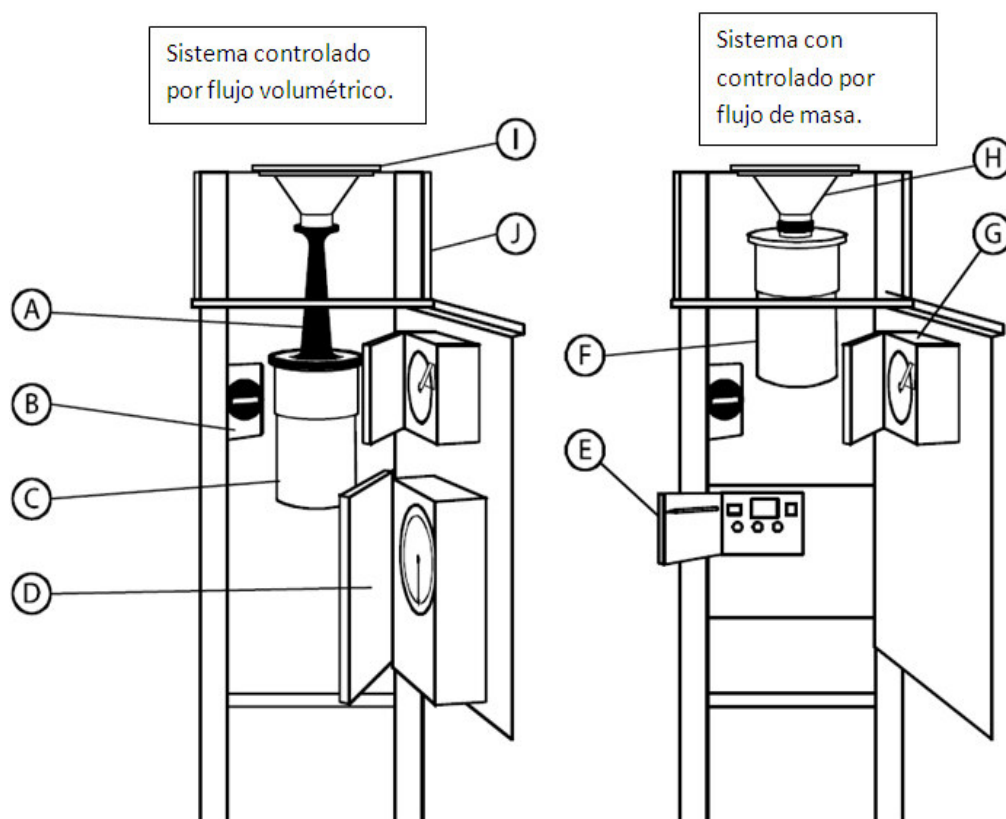
Figura 15.
Equipo de PM10 ensamblado. Cabezal selector de tamaño de partículas.



6.5. Verificación del flujo.

Para obtener resultados exactos y confiables es necesario cumplir con un protocolo de calibración del equipo, sea este Hivol PTS, Hivol PM10 o el equipo indicado por EPA en el método TO-13A (27). En esencia consiste en medir y controlar el flujo actual del equipo, el cual será usado para la toma de muestra de modo que se sepa con exactitud cual fue el volumen total colectado que se usará luego para calcular la concentración del analito, en este caso los HAPs.

Figura 16.
Componentes principales de los equipos Hivol para muestreo de partículas. (87)



Descripción de componentes principales:

- A. Controlador de flujo volumétrico.
- B. Indicador de tiempo transcurrido.
- C. Motor de succión del controlador de flujo.
- D. Reloj mecánico o digital.
- E. Controlador de flujo de masa o reloj digital / controlador de flujo de masa.
- F. Motor de succión del controlador de flujo de masa.
- G. Registro continuo de flujo / presión.
- H. Portafiltro.
- I. Soporte de filtro (8" por 10") o del medio para colectar la muestra.
- J. Carcasa de aluminio anodizado.

Debido a que se trata de equipos tipo Hivol volumétrico la calibración se basa en determinar la diferencia de presión en el sistema, que se manifiesta a través del cambio de altura de manómetros colocados tanto en el calibrador como el equipo HiVol. El calibrador o estándar de orificio de transferencia consta de un conjunto de 5 platos de resistencia con orificios en número creciente o un cilindro con un eje que mueve un solo plato que, al ser girado por el usuario, va cubriendo a un número fijo de orificios. Estos dispositivos son a su vez calibrados en fábrica contra otro dispositivo más exacto. En ambos casos el objetivo es simular la resistencia al flujo de aire conforme el filtro de PM10 va colectando material particulado, consecuentemente se obtiene una serie de lecturas del manómetro que se introducen en la ecuación que viene con el calibrador, la cual se muestra a continuación.

$$Qa = \frac{1}{m} \left\{ \sqrt{H_2O(Pa/760)(298/Ta)} - b \right\}$$

Donde:

- Qa = Es el flujo actual del equipo obtenido del calibrador, m³/min.
- H₂O = Lectura del manómetro del calibrador, en pulgadas de H₂O.
- Ta = Temperatura ambiente durante la calibración en °K.
- Pa = Presión barométrica ambiente durante la calibración, mmHg.
- m = Pendiente actual del certificado del calibrador (1.65775 en nuestro caso).
- b = Intercepto actual del certificado del calibrador (-0.01355 en nuestro caso).

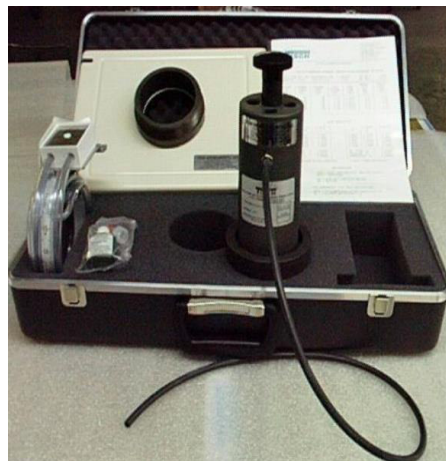
En la figura 17 y 18 se muestra el set de 5 platos de resistencia y el set de resistencia variable respectivamente.

Figura 17.
Orificio de transferencia con 5 platos fijos para calibrar equipos Hivol.



Cuando se considere apropiado o según lo establecido en los protocolos de muestreo del proyecto, se instala el calibrador en el equipo Hivol que se va a emplear y se efectúan los instructivos indicados por el fabricante (86), (87).

Figura 18.
Orificio de resistencia variable para calibrar equipos Hivol.



7. ASPECTO GENERALES DEL MÉTODO DE ANÁLISIS.

El análisis, en términos generales, suele incluir los siguientes pasos:

7.1 Tratamiento de muestra.

El filtro y la resina (si la hubiere) se transportan en frío al laboratorio para luego ser tratado usando las siguientes técnicas:

- Extracción, sea por Soxhlet, ultrasonido, microondas, extracción acelerada por solventes ASE, etc. Los solventes empleados y/o sus mezclas, suelen ser, por ejemplo, Diclorometano, Hexano+Éter Etílico al 5%, Hexano+Acetona 50/50, Ciclohexano, CO₂ supercrítico, etc. Cabe mencionar que la eficiencia de la extracción por solventes podría estar sujeto a variaciones según el solvente usado (84).
- Concentración de extracto en aparato Kuderna-Danish o evaporador rotatorio y posterior soplado con Nitrógeno hasta un volumen que puede llegar a ser tan bajo como 1mL. (28)
- Fraccionamiento / Purificación del extracto en columnas cromatográficas empacadas con sílica activada (27) o sílica – alúmina (52) o tubos de SPE con sílica enlazada con Octadecano (C-18 bonded silica) (56) o inclusive, fibras de microextracción en fase sólida (SPME) (55).

Una vez purificado el extracto, se cambia de solvente a uno apropiado con el equipo analítico a usarse, se toma una alícuota, se agrega estándar interno si fuere el caso y se inyecta en el instrumento.

7.2 Introducción a los métodos analíticos.

Se suele emplea algún método cromatográfico para la identificación y cuantificación de los HAPs, por ejemplo HPLC con detector UV o detector de Fluorescencia o Cromatografía de Gases con detector sea FID o espectrómetro de masas (27).

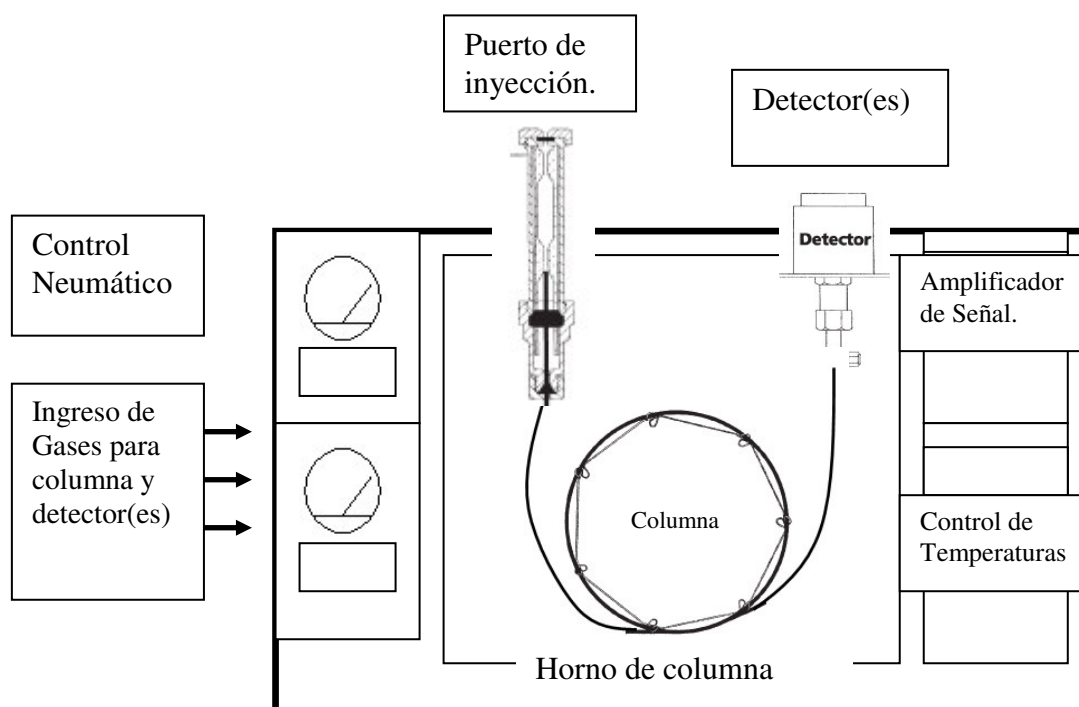
7.2.1 Cromatografía de gases con espectrometría de masas.

7.2.1.1 El cromatógrafo de gases.

Un cromatógrafo de gases consiste típicamente de un sistema neumático y termostático, y uno o más detectores que se disponen alrededor de un horno en el cual se aloja la columna analítica. La muestra es inyectada sea líquida (disuelta en solvente) o en fase gaseosa en un sistema presurizado y a determinada temperatura. Entonces la muestra se vaporiza y el soluto es forzado a ingresar en fase gaseosa por la columna analítica arrastrado por el gas que circula por ésta (normalmente Nitrógeno, Helio o Hidrógeno) el cual se denomina gas transportador. A medida que viajan por la columna los componentes del soluto se

separan formando bandas estrechas conforme fluyen hacia el detector. Esta separación se realiza por que los componentes de la mezcla interaccionan de modo distinto (se particionan) con una película de material líquido que se denomina fase estacionaria y con el gas transportador (por eso el nombre de Cromatografía Gas-Líquido). La fase estacionaria puede estar químicamente enlazada a la pared interna de la columna, en cuyo caso se denomina columna tubular abierta (WCOT por sus siglas en inglés) (9), (39), (75) o como una película que recubre un material sólido finamente dividido (por ejemplo diatomita) que está empacado dentro de la columna, llamada columna empacada por este motivo. En cualquier caso, la película de fase estacionaria debe ser apropiada para los analitos que se quiere determinar. Así pues, esta combinación de flujo, afinidad por la fase estacionaria y temperatura origina que los solutos se distribuyan entre el gas que lo fuerza a fluir y la fase estacionaria en la cual intenta difundirse, propiciando que los solutos que contuvo la muestra inicialmente inyectada se separen en bandas muy angostas las que van eluyendo a lo largo de la columna. Una vez que estas salen (eluyen) de la columna pueden ser colectadas para ser identificadas por otras técnicas, incorporarse a otra etapa del proceso o ser recibidas en un detector para ser cuantificadas.

Figura 19.



La eficiencia de la separación cromatográfica se mide por la ecuación de Van Deemter (39) la cual representa la altura equivalente de plato teórico en función de variables como la velocidad lineal de la fase móvil (gas transportador) la difusión y la resistencia a la transferencia de masa:

$$H = A + B/u + Cu$$

Ec. 2

Donde:

- H: Es una medida de la eficiencia de la columna, llamada altura equivalente de plato teórico que es la sección de columna donde teóricamente se realiza la separación de los solutos de la mezcla, entre mayor sea este valor menor es la eficiencia y mas anchos los picos cromatográficos porque existe mayor dispersión de las bandas de soluto (ensanchamiento de bandas), por ello la tendencia en el diseño de las columna es a disminuir este valor.
- u : Es la velocidad lineal de la fase móvil que transporta a los analitos a lo largo de la columna y \bar{u} la velocidad promedio.
- A : difusión de Eddy, un término relacionado con la naturaleza del empaque en columnas que contienen relleno. No aplica para columnas capilares tubulares.
- B: Es la difusión común de un gas que se propaga de una zona de mayor concentración a una de menor concentración.
- C: Es la resistencia a la transferencia de masa.

En 1957, Merce Golay presentó el primer tratamiento teórico acerca del impacto que tendría el uso de columnas tubulares de diámetro muy pequeño (0.1 a 0.53 mm de diámetro interno) en las cuales la fase estacionaria formara una película sobre la pared interna del tubo en lugar de recubrir las partículas que empacaban la columna como hasta entonces lo hacían. Por ello se simplificó la ecuación de van Deemter eliminando el término A que solo aplicaba a columnas empacadas:

$$H = B/u + Cu \quad \text{Ec. 3}$$

El término C es el que mas contribuye al ensanchamiento de las bandas de elución del soluto, es decir el ancho del pico cromatográfico del analito, aumentando el valor de H y por ende disminuyendo la resolución. A su vez, C se puede descomponer en C_g y C_l , que son, respectivamente, la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil y la resistencia a la transferencia de masa en la fase estacionaria (39). En columnas capilares con espesor de película suficientemente delgada el término C_l se puede despreciar, además, el valor de la velocidad lineal óptimo es cuando H es muy pequeño, por tanto en la gráfica de H versus u (o su valor promedio, \bar{u}) esta condición se cumple cuando:

$$dH / du = 0 \quad \text{Ec. 4}$$

Lo cual, lleva finalmente a las siguientes expresiones:

$$U_{opt} = \sqrt{B/C_g}, \text{ velocidad lineal óptima.} \quad \text{Ec. 5}$$

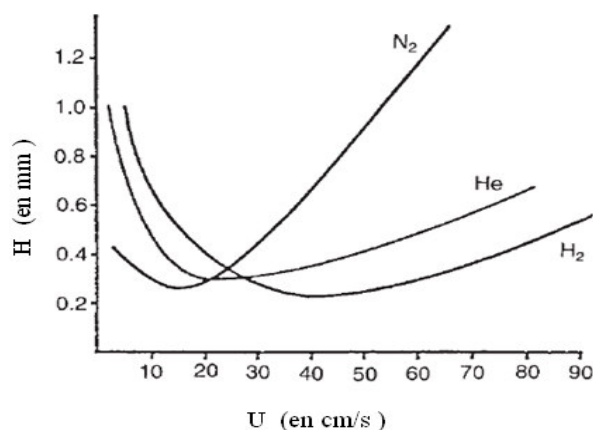
$$H_{min} = r \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2}}, \text{ altura de plato teórico a esta velocidad.} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde r es el radio de la columna, es decir a menor radio menor el valor de H y por ello mayor la eficiencia, k es un término relacionado con la capacidad de la

columna de retener al soluto, es decir, depende de la química de la fase estacionaria.

Figura 20.

Gráfico de altura de plato teórico versus velocidad lineal promedio para diferentes gases de fase móvil. Nótese que el Hidrógeno posee la mayor versatilidad ya que su rango de velocidades es más amplio. Tomado de Hans-Joachim Hübschmann, “Handbook of GC/MS, fundamentals and applications” (43).



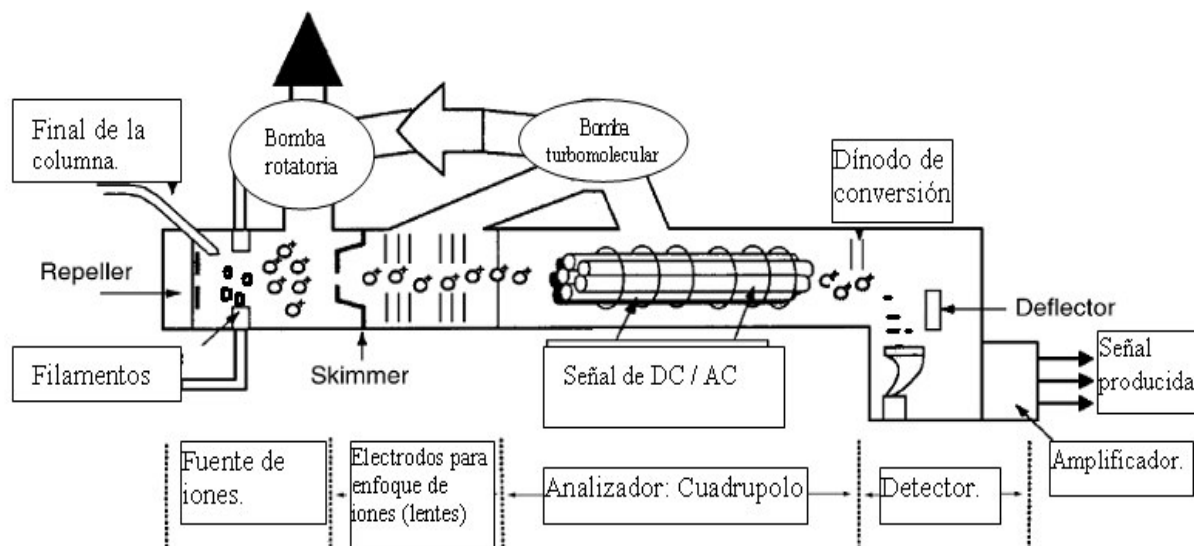
7.2.1.2 El espectrómetro de masas.

El espectrómetro consiste principalmente de la fuente de iones, los lentes, el analizador y el detector.

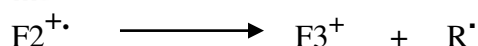
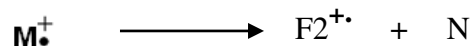
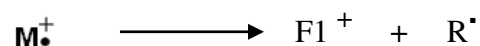
La fuente de iones y los lentes.

Luego de la separación cromatográfica las bandas de los analitos en fase gaseosa ingresan al Espectrómetro, el primer dispositivo con el que tienen contacto dentro de él suele ser la fuente de iones, siempre que el flujo de carrier sea relativamente bajo; Esto aplica para columnas capilares y megabore (hasta 0.53mm de D.I.). Allí, son bombardeados sea por un haz de electrones con energía de 70eV, proceso conocido como ionización por impacto de electrones (EI) que produce una fragmentación extensa de las moléculas. Alternativamente también podría efectuarse la ionización por las moléculas de un gas enrarecido (a presión cercana a 10Pa), que puede ser Amoníaco, Metano o Isobutano, proceso llamado ionización química (CI) que produce una fragmentación menor o “suave”, pues la energía transmitida a la molécula de analito es menor. Estas dos técnicas son las más comunes para la ionización en fase gaseosa (60). Se describirá en mayor detalle la EI debido a que es el proceso empleado por el espectrómetro usado en el presente trabajo.

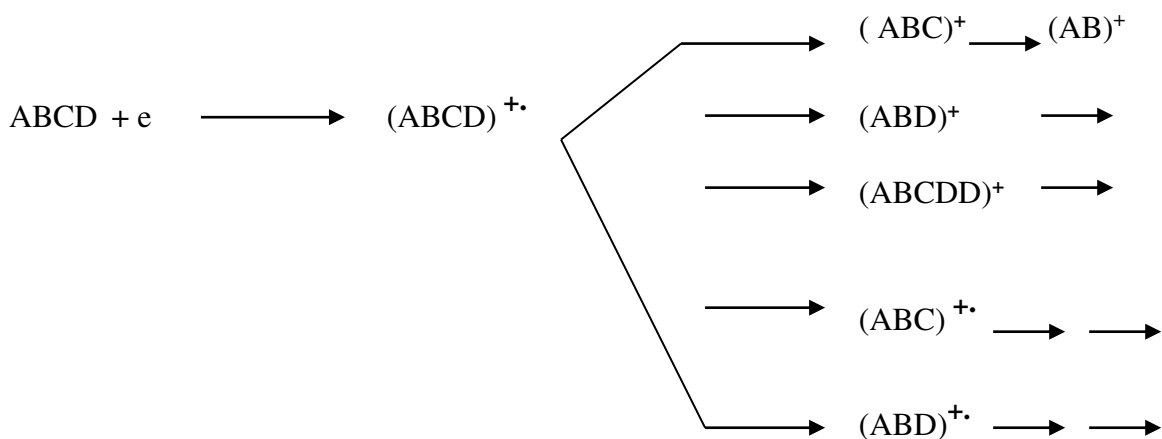
Figura 21.
Esquema de un espectrómetro de masas.



Los electrones a 70 eV de energía que son emitidos por el filamento pueden ser dispersados elásticamente, causar excitación de los electrones de la molécula y otros pueden ser suficientemente energéticos para ocasionar que la molécula pierda un electrón (véase figura 16B) (67), (89) creando un ion radical positivo M^+ o $ABCD^+$ (los iones radicales negativos se producen en cantidades insignificantes comparados con los positivos) denominado el ion molecular. La molécula así ionizada contiene un excedente de energía (hasta 2800 Kj/mol) (89) , suficiente para desestabilizar determinados enlaces que la componen originando que ésta finalmente se fragmente, y dado el alto vacío imperante en el espectrómetro, las reacciones ion-molécula son improbables, por lo que la descomposición es unimolecular formándose una serie de iones (fragmentos) positivos, neutros y radicales (35), (38), (67) que son característicos de la molécula, además, para las mismas condiciones del espectrómetro la molécula origina siempre el mismo patrón de iones, radicales y neutrales, (67). La descomposición de la molécula debido al impacto de los electrones suele ser ejemplificado de la siguiente forma: (67)



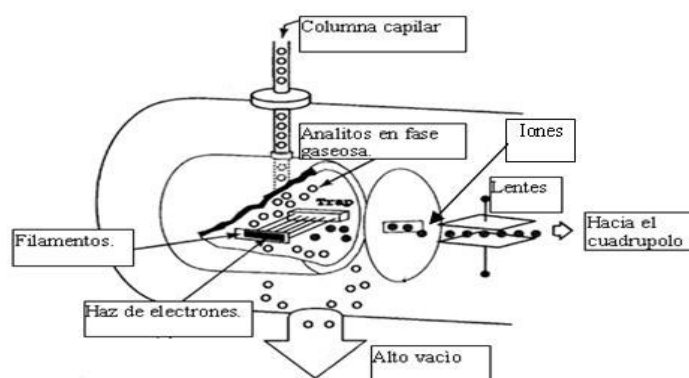
O También (38):



Solo los iones positivos logran llegar al detector dado que el sistema está diseñado para focalizar y acelerar estas especies. Se emplean campos eléctricos para ello, por ejemplo el “repeller” es un electrodo positivo que proporciona el primer impulso a los iones recién formados, y los lentes que son un grupo de electrodos que aceleran y focalizan a los iones formando la llamada corriente iónica que es enviada hacia el analizador (un cuadrupolo en nuestro caso) . La señal producida por esta corriente de iones en el detector se representa gráficamente como una serie de barras de diferente altura, es lo que se denomina el espectro de masas (figura 23). En cierto modo, el espectro de masas representa la estabilidad relativa de cada ión. Así, el pico más intenso se denomina pico base (38) y la intensidad de cada ión se calcula asignando el 100% a este ión. Si $\text{M}^{+\bullet}$ (la molécula original o ión molecular) es capaz de “distribuir” suficientemente bien el exceso de energía suministrado durante la ionización entonces sería capaz de llegar al detector y producir señal suficiente para ser detectado, de hecho, en ciertos compuestos, $\text{M}^{+\bullet}$ es tan estable que es el pico base, éste es el caso de los HAPs (35).

Figura 22.
La fuente de iones y el proceso de ionización de una molécula bajo las condiciones del espectrómetro.

16A



16B

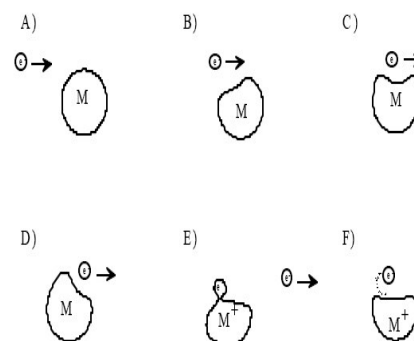
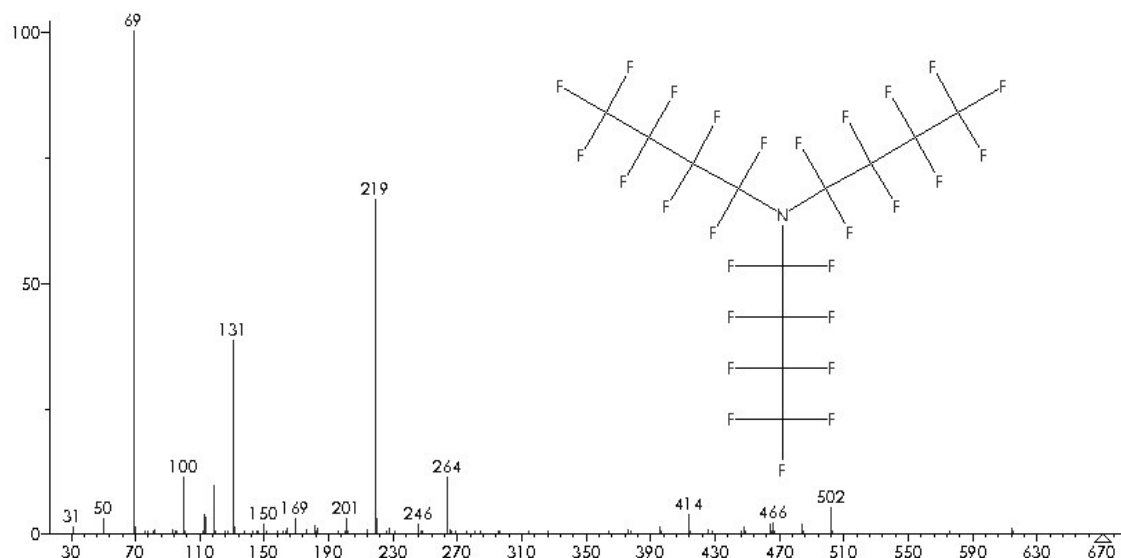


Figura 23.
Representación gráfica de la señal producida por los iones al llegar al detector: el espectro de masas. En este caso se trata del Perfluorotributilamina (PFTBA) (60).



El filtro cuadrupolo o analizador de masas.

En el presente trabajo se empleó un espectrómetro de masas cuyo analizador es de tipo cuadrupolo único, que viene a ser un arreglo de cuatro barras cilíndricas o hiperbólicas dispuestas de modo que dos de ellos están opuestos (ver figura 24). Una vez que los iones son enfocados por los lentes ingresan al filtro cuadrupolo (conocido simplemente como cuadrupolo) el cual los separa conforme a la relación masa/carga (m/z) que posean, pero, como la mayoría de los iones tienen

carga unitaria, se dice que el espectrómetro los separa según su masa, por tanto el espectrómetro se comporta como un filtro de masas.

Figura 24

Ejemplos de cuadrupolos.

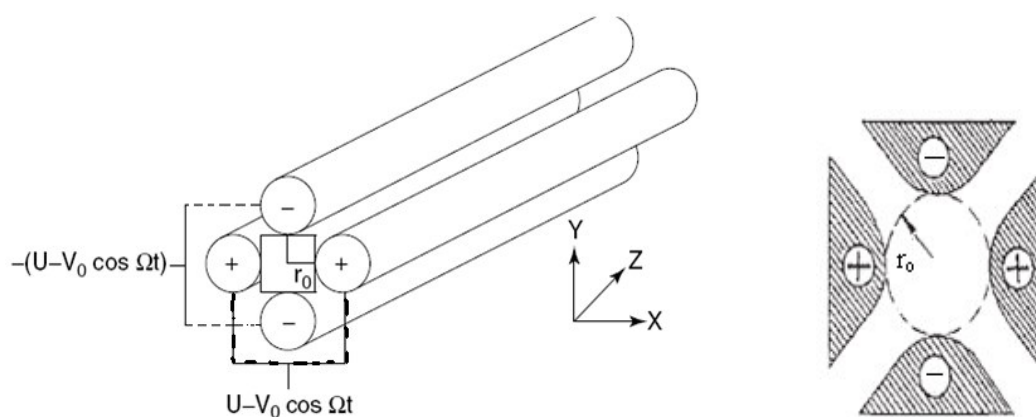
El término cuadrupolo no se refiere a sus cuatro componentes, si no a la naturaleza del campo eléctrico por ellos generado. Nótese el espacio de forma hiperbólica circunscrito por las cuatro barras.



En términos generales, la selectividad de masas (es decir, masa/carga) de este arreglo de electrodos se basa en la combinación de un potencial de corriente continua U y un voltaje alterno oscilado en radiofrecuencia ($V \cos \Omega t$) de frecuencia constante. A un par de barras opuestas se aplica la combinación positiva y al otro par de barras opuestas la combinación negativa como se ve en la figura 19 (57).

Figura 25.

Combinación de voltajes aplicados a los electrodos del filtro de masas, el plano $x-z$ está sujeto a la combinación positiva y el plano $y-z$ a la combinación negativa:

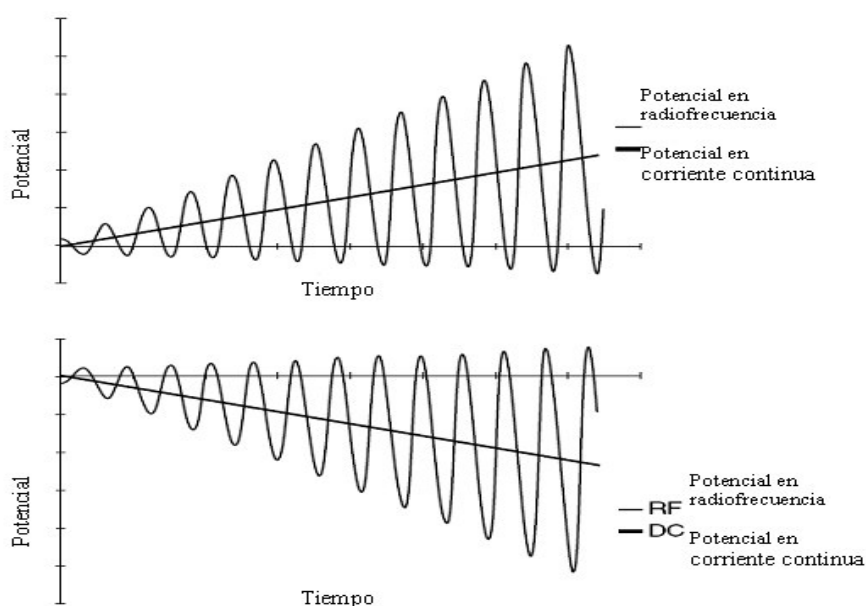


Para efectuar el barrido masas/carga se incrementa la magnitud de la corriente continua y la amplitud del potencial alterno (pero no su frecuencia) manteniendo constante el ratio (U/V) entre ambas. Por tanto, gráficamente se puede

representar las oscilaciones resultantes de estos potenciales aplicados a los electrodos como se ve en la figura 26.

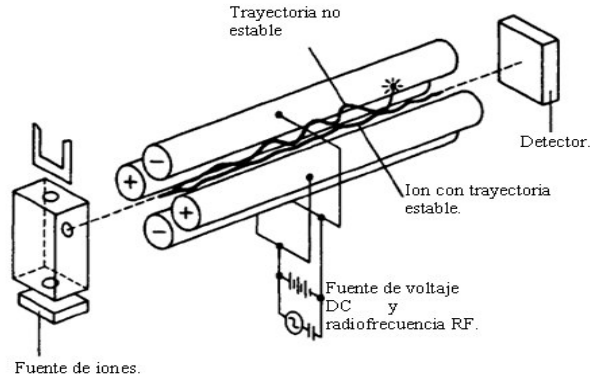
Figura 26.

Potenciales aplicados a los electrodos, el superior corresponde al potencial aplicado en el plano x-z (corriente continua positiva) y el gráfico inferior el potencial aplicado en el plano y-z (corriente continua negativa), nótese que las ondas están en desfase 180° una con respecto a la otra.



Son precisamente estas oscilaciones combinadas con corriente continua de polaridades opuestas las que permiten las separaciones de los iones que ingresan al cuadrupolo acelerados desde la fuente de iones. Se dice que el cuadrupolo así configurado funciona como un filtro pasa banda, es decir solo ciertas especies cargadas (positivas en este caso) en un rango muy estrecho de masa/carga logran atravesar el cuadrupolo pues oscilan en trayectorias suficientemente estables, y en condiciones óptimas, solo los iones con una específica relación masa/carga logran una trayectoria estable a lo largo de todo el cuadrupolo (véase la figura 21). La capacidad de distinguir entre una masa y la otra (resolución del espectrómetro) para un sistema de cuadrupolo único es, sin embargo, limitada, esta resolución de masas es solo la unidad, esto es, puede distinguir la masa 100 de la 101 pero no la 100 de la 100.1 (35), (57).

Figura 27.
Trayectorias de los iones en un filtro cuadrupolo.



La forma en como se logra esta selectividad está basada en la naturaleza del campo eléctrico impuesto por las combinaciones de potencial alterno de radio frecuencia y el potencial de corriente continua positivo o negativo, esto es:

$$U - V_0 \cos \Omega t \quad \text{Ec 7.}$$

$$-(U - V_0 \cos \Omega t) \quad \text{Ec 8.}$$

De ese modo, el campo generado por los electrodos hiperbólicos (en caso ideal) sería

$$\phi_{x,y} = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - y^2) \quad \text{Ec 9.}$$

$$\phi_0 = 2(U + V \cos \Omega t) \quad \text{Ec 10.}$$

Donde V es la amplitud base-pico del potencial oscilando en radiofrecuencia en Ω radianes por segundo. $+U$ y $-U$ son los potenciales de corriente continua aplicados al par de electrodos x , y al par de electrodos y respectivamente. (57)

La aplicación de estos potenciales afecta de diferente forma a los iones de rangos m/z distintos. Así, el potencial en el plano $x-z$ afecta intensamente a los iones de menor masa y si la amplitud de la oscilación es suficiente estos iones escapan fuera del filtro cuadrupolo o impactan contra uno de los electrodos de este. Por su parte, los iones con masas altas son menos afectados por este potencial y permanecen cerca del centro. Por ello, el potencial en el plano $x-z$ actúa como un filtro que deja pasar masas altas. El potencial en el plano $y-z$ atrae a ambos tipos

de iones, los livianos y pesados, pues contiene el componente de voltaje de corriente continua negativo que intenta llevar los iones hacia los electrodos negativos, sin embargo, las oscilaciones de radiofrecuencia hacen que los iones mas livianos puedan ser mantenidos cerca del centro en tanto que los iones de mayor m/z terminan impactando con esos electrodos, por tanto, el potencial en el plano y-z actúa como un filtro que deja pasar masas bajas (57). De este modo, cuando el sistema está “sintonizando” adecuadamente se logra que solo fragmentos selectos sean detectados. Esta sintonía del espectrómetro, que es similar para la mayoría de los cuadrupolos comerciales, se efectúa analizando una sustancia cuyo espectro de masas sea conocido, empleándose comúnmente por los fabricantes, un gas, la PFTBA o FC43 cuyo espectro de masas se presentó en la figura 23. Así pues, el sistema ajusta sus parámetros, voltajes, corrientes y frecuencia de modo que se cumpla los valores indicados de m/z versus intensidad relativa presentados en la tabla 7.

Una vez realizada la sintonía, el archivo que contiene las nuevas condiciones optimizadas es empleado por el sistema para detectar los compuestos cada vez que se inyecta una muestra en el cromatógrafo.

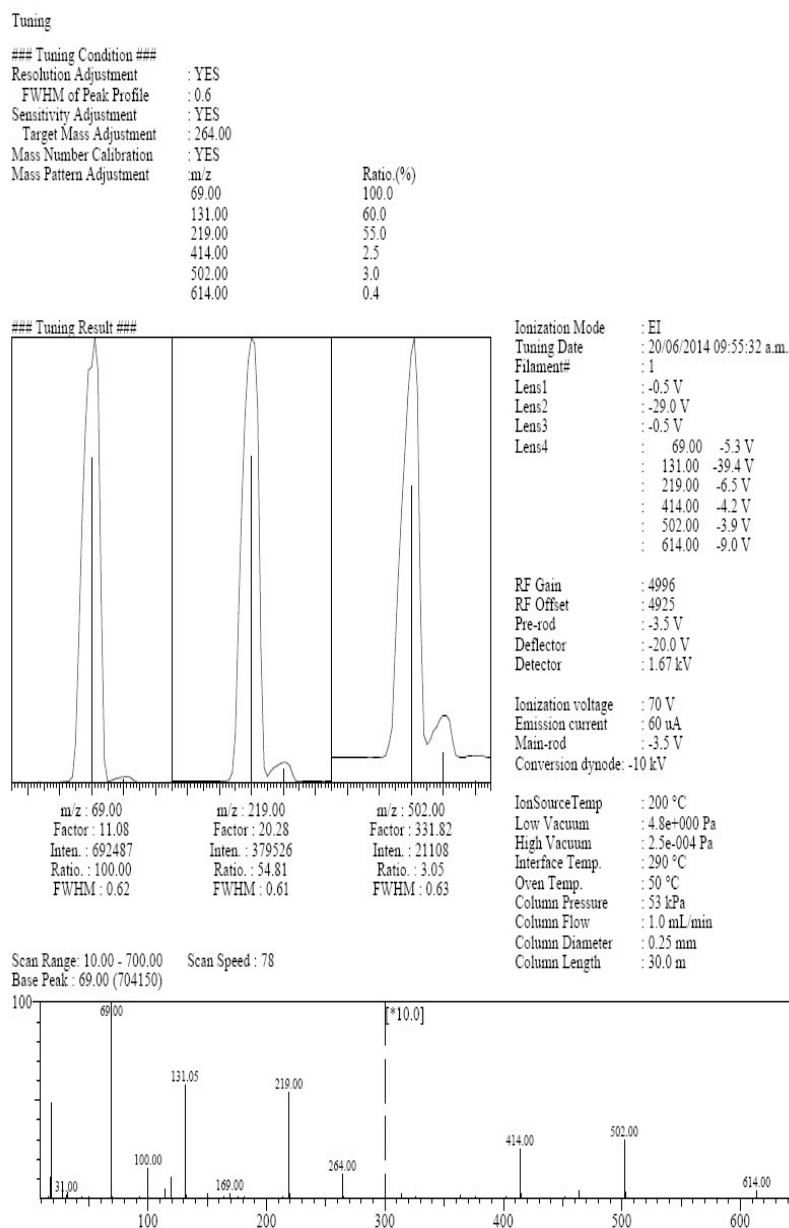
Tabla 7

Intensidades relativas de los fragmentos para la PFTBA.	
m/z del fragmento	% de abundancia relativa
50	1.2
69	100
131	45
219	45
414	1.9
502	0.9

Consecuentemente el software del equipo emite un reporte similar al siguiente donde se presenta los resultados originados por la sintonía (véase la figura 22)

Figura 28.

Reporte de autosintonía para Cromatógrafo QP2010 de Shimadzu:

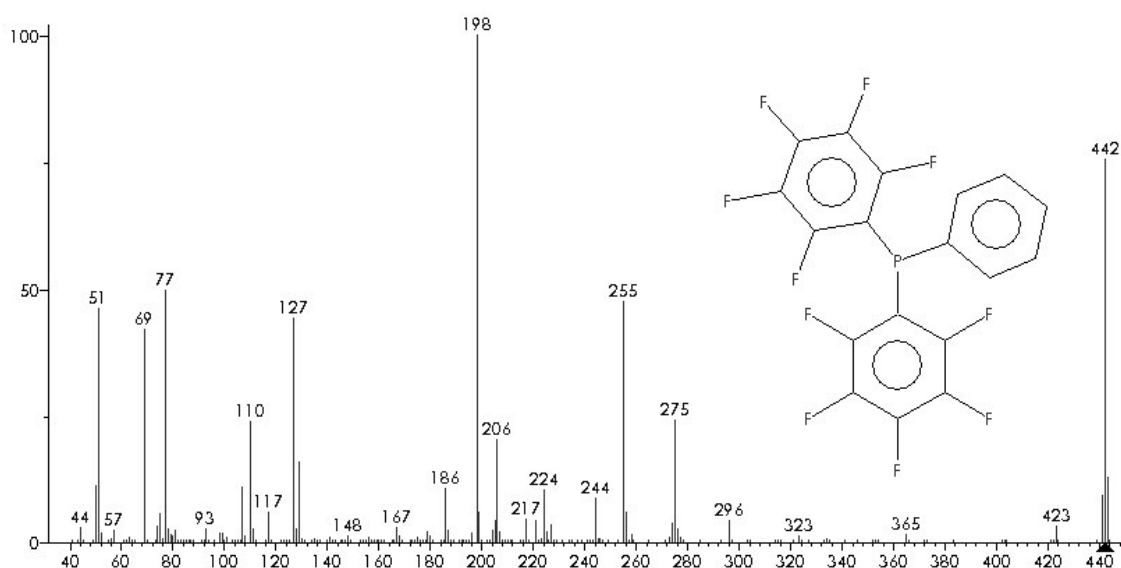


Adicionalmente a ello, cuando se emplea el método de análisis EPA 8270 (29) u otros métodos estandarizados, se requiere confirmación de que el espectrómetro es capaz de reproducir el espectro de masas de un compuesto que es inyectado en el cromatógrafo (a diferencia del PTFBA que es inyectado directamente al espectrómetro), sea separado por la columna e introducido en el espectrómetro, sirviendo esto como un control de sistema completo, es decir, tanto en cromatógrafo como el detector. Para el método EPA 8270 este compuesto es la DFTPP (Decafluorotrifetilfosfina). Para este método, una vez inyectado dicho compuesto en el cromatógrafo y obtenido los resultados se debe cumplir los valores observados en la tabla 8.

Tabla 8.

Intensidades relativas de los fragmentos para la DFTPP, encontrados en el método EPA 8270D.	
m/z del fragmento	% de abundancia relativa
51	10-80% de int. del pico base.
68	< del 2% de int. de masa 69.
70	< del 2% int. de masa 69.
127	10-80% del pico base
197	< del 2% de int. de masa 198
198	Pico base o >50% de int. de masa 442
199	5-9% de int. de la masa 198.
275	10-60% de int. del pico base.
365	>1% de int. de la masa 198.
441	Presente, pero <24% de int. de la masa 442.
442	Pico base o >50% de int. de masa 198.
443	15-24% de int. de la masa 442.

Figura 29.
Espectro de masas del DFTPP.



7.2.2 Modos de adquisición de datos.

Se suele emplear, en el caso de los sistemas con cuadrupolos, dos modos principales, SCAN y SIM (35), (43), (60), (67).

Modo SCAN y modo SIM.

El modo de adquisición SCAN (full scan) se caracteriza por que el espectrómetro realiza un barrido de un gran número de fragmentos iniciando desde aquel de menor peso molecular y continuando progresivamente hasta el fragmento de mayor peso en un tiempo definido, luego de lo cual, el sistema retorna hacia las condiciones iniciales para volver a iniciar el ciclo desde la masa mas baja. Ello convierte al espectrómetro de masas en un detector cromatográfico universal, pues todo compuesto capaz de volatilizarse bajo las condiciones del sistema Cromatógrafo-Espectrómetro y formar fragmentos, producirá una señal. De este modo, la información obtenida es abundante, pues se adquiere información de todos los fragmentos pertenecientes a todas las sustancias inyectadas (incluidos interferencias y contaminantes), ello hace que este modo de adquisición sea una herramienta poderosa para la identificación de compuestos en investigaciones científicas, así como una de las primeras etapas en el desarrollo de métodos analíticos, pues durante la etapa de optimización del cromatógrafo es necesario determinar el tiempo de retención e identidad del pico cromatográfico haciendo uso de la librería de la EPA-NIST incluida en el software de equipo (80).

En modo SCAN se requiere comúnmente de 1 segundo para coleccionar datos, por tanto si uno barre el intervalo de masas desde 50 a 550 m/z entonces el tiempo que ocupa el equipo en cada m/z sería de 2ms, por ello solo el 0.2% del tiempo total de scan es empleado en cada ión y los puntos coleccionados están espaciados en intervalos de 1 segundo.

Cuando ya se han establecido los tiempos e identidades de los picos cromatográficos y el método se aplicará solo para los compuestos de interés de modo rutinario y en bajas concentraciones entonces se puede hacer uso del modo de adquisición SIM (monitoreo de ión seleccionado) (2). En el modo SIM la cantidad fragmentos monitoreados es mucho menor que en modo SCAN (solo unos tres fragmentos por analito) por lo que se obtiene menos información que en modo SCAN, sin embargo la razón señal /ruido aumenta y con ella la sensibilidad, pues permite que el sistema colecciona solo datos de los iones (fragmentos) de interés o característicos de cada analito durante un tiempo establecido o “ventana de tiempo de retención” (35) , lo cual implica que se cuente con mas tiempo para coleccionar señal de aquellos iones y por tanto obtener mas intensidad de señal (2), (77) véase figuras 30 A y B. Al mismo tiempo, dado el mayor tiempo de coleccion de datos, también ayuda a cancelar el ruido y mejora el perfil del pico cromatográfico (se requiere al menos 8 puntos coleccionados para definir un pico gaussiano).

Para obtener el máximo provecho del modo SIM de adquisición de datos, se requiere que el tiempo total del cromatograma sea dividido en grupos, cada grupo contiene solo los iones elegidos para los compuestos que eluyen dentro de la ventana de tiempo en el cual está definido el grupo. Dada su naturaleza, las restricciones del modo SIM son, de

que no debería incluir, dependiendo del fabricante, más de 10 o incluso no más de 30 iones por grupo y unos 3 a 4 iones por analito.

Los grupos se construyen a partir de una corrida de SCAN una vez que se hayan optimizado todos los parámetros cromatográficos (tales como velocidad lineal del gas portador, tiempo de splitless, rampa de temperaturas, rampa de flujo, etc.) basado en repetidas inyecciones de un estándar de una concentración no muy alta, por ejemplo 1 a 2 μL de unos 5 $\mu\text{g/mL}$ dependiendo la sensibilidad del equipo de modo que se consiga la mayor señal sin sacrificar la resolución. Luego se divide el tiempo del cromatograma en tramos (grupos) manualmente o usando herramientas del software, de modo que se incluyan uno o más picos cercanos, entonces en la tabla de adquisición se designan los fragmentos elegidos para cada analito en el grupo, en la que se designen unos tres o cuatro fragmentos por analito, uno para cuantificar y los otros para confirmación, se debe tener presente además, en la medida de lo posible, que se deben incluir los fragmentos de mayor peso y también los más intensos, siempre que no experimenten interferencias.

Una vez hechas las primeras corridas en modo SIM se determina cuantos puntos de adquisición se ha efectuado por fragmento, se recomienda 8-12 escanes por cada pico aun que otros afirman 15 a 20 (2), (47), (71). Así, con los grupos ya obtenidos y optimizados se procede a efectuar la calibración mediante inyección de estándares de diferentes concentraciones, se define el modelo matemático que mejor se ajuste a la señal producida y luego se efectúa el análisis de las muestras.

Figura 30A.
Adquisición en modo scan

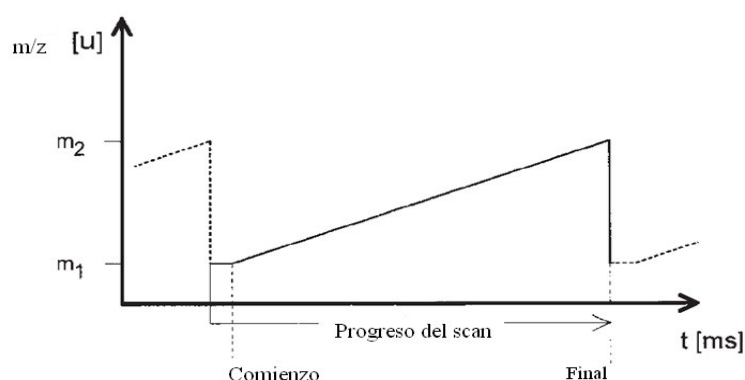
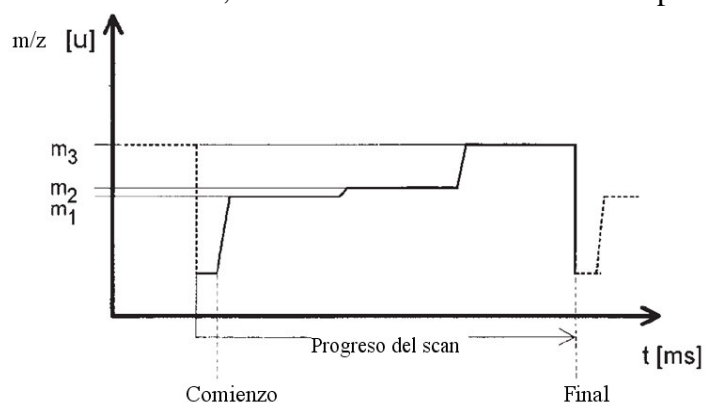


Figura 30B.
Adquisición en modo SIM, nótese como se destina más tiempo a cada ión.



8. ALGUNOS ESTUDIOS RELACIONADOS.

8.1 Omar Amador Muñoz y cols. “Partículas suspendidas, Hidrocarburos Aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la ciudad de México” (65).

En un estudio realizado a lo largo del año 1993 en que se monitorearon tanto PTS ($109 \pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual), como PM10 ($58 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual) se encontraron 10 HAPs en concentraciones de PM10 entre 6 y 16.3 ng/m³ y en PTS de entre 4.5 y 11.7 ng/m³, según la estación del año. Los filtros fueron extraídos con ciclohexano, seguido de diclorometano y finalmente acetona. Adicionalmente al muestreo y los resultados de concentraciones de HAPs también se llevó a cabo un estudio sobre el efecto que podrían producir los extractos purificados obtenidos aplicándolos sobre cepas estandarizadas de *Salmonella typhimurium* y mostraron cambios genéticos (mutagenicidad) sobre dichas cepas especialmente de los extractos de PTS.

Solo en el valle de México las emisiones anuales de contaminantes son mayores a los 3 millones de toneladas, el 85% *proviene de los vehículos*, el 10% de la industria y servicios, y el 5% de otras fuentes como suelos y vegetación.

8.2. Violeta Álvarez Mugica “HAPs en la atmósfera de la ciudad de México”(6). El área de estudio fue la una zona universitaria situada en un área industrializada cercada por dos avenidas (unos 60 000 vehículos / día). Se usaron equipos de muestreo de alto volumen (Hi-Vol) con filtros de fibra de vidrio y de fibra de cuarzo complementado con espuma de poliuretano (PUF), estos medios de colección se extrajeron con solventes por ultrasonido o por soxhlet. El análisis de los extractos se efectuó por GC-MS (cromatografía de gases con espectrometría de masas). Resultando en una concentración de partículas suspendidas totales de entre 106 a 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y para los HAPs de 7.8 ng/m³ con una desviación estándar de 2.2 ng/m³, la máxima concentración de 10.77 ng/m³ y el mínimo de 5.04 ng/m³. La composición química incluía mezclas de carbón, HAPs, metales pesados y otros compuestos inorgánicos. Se encontró que el Benzo (ghi)perileno, según la autora citada es un indicador de emisiones vehiculares, y el indeno(1,2,3-cd)pireno como los más abundantes, con un promedio de HAPs potencialmente cancerígenos de 28%. Se determinó que en los domingos había menor concentración, lo cual es coherente con la sospecha de que los HAPs provenían de las emisiones vehiculares.

8.3 Iván Antonio Leal-Granadillo y cols. “Determination of n-alkanes and PAHs in atmospheric particulate and vapor phases in Oviedo Spain by GC-MS” (52). Realizaron un estudio donde tomaron muestras de aire cerca de la facultad de química en la universidad de Oviedo, usando un muestreador de alto volumen colectando durante 15 a 24 horas teniendo como medio de captura filtros de fibra de vidrio para el material particulado y espuma de poliuretano (PUF) para la fase vapor. Cabe mencionar que la PUF se usa también en los métodos de la US EPA para coleccionar no solo HAPs sino adicionalmente PCBs y pesticidas así como otros contaminantes atmosféricos del aire. Las muestras así colectadas fueron extraídas con diclorometano en aparato Soxhelt por 16 horas y analizadas posteriormente por GC-MS, hallándose una concentración total de HAPs de 28 a 76 ng/m³. En este estudio en particular, la concentración total de hidrocarburos lineales se distribuía de C15 a C26 en fase vapor y de C18 a C31 en el extracto de material particulado. Así mismo, se encontró que la concentración de HAPs en fase vapor era mayor que la de estos en el material particulado. En la fase vapor los aromáticos principalmente encontrados fueron el Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno y Pireno, en tanto que en el material particulado eran abundantes los HAPs de cinco a seis anillos.

- 8.4** Rajput N., Lakhani A. Department of Chemistry, Dayalbagh Educational Institute. “Measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an urban atmosphere of Agra, India” (73).

Para el muestreo usaron filtros de fibra de vidrio de PTS en Hi-Vol por 24 a 30 horas colectando 45 muestras a lo largo del año. La extracción se llevo a cabo con diclorometano en equipo de ultrasonido y concentrado en evaporador rotatorio, luego purificados en columna de sílica gel, concentrados nuevamente hasta 1mL. Para el análisis se empleó un equipo Shimadzu GC-17A con detector FID.

Encontraron que la concentración de HAPs era mayor en los meses de invierno debido posiblemente a cambios en las fuentes de emisión (por ejemplo uso de calefacción), una menor tasa de descomposición, cambios en la adsorción al particulado y los cambios en las condiciones metereológicas. Los anillos de dos o tres son encontrados principalmente en fase vapor y los de 4 anillos a más se encuentran asociados principalmente al material particulado, teniendo a los 5 a 6 anillos como los más abundantes. Ellos deducen que la mayor parte de la polución se debe al tránsito vehicular (aportando el 60%) con cerca de 100 000 vehículos por día en tres autopistas que cruzan la ciudad, así como la quema de biomasa con algún aporte de pequeñas industrias.

- 8.5** Malena J. Astoviza. “Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes en aire de la zona de la cuenca del plata mediante muestreadores pasivos artificiales en la región del río de la plata”, Argentina (8). Empleando muestreadores pasivos de espuma de poliuretano y extracción por solventes (éter de petróleo) en aparato Soxhlet. Para la determinación emplearon un cromatógrafo de gases Agilent 7890N con detector FID (también un espectrómetro 5973N), encontró concentraciones de HAPs que van de 3.7 a 117 ng/m³.

- 8.6** Kavouras y cols. “Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts”. En un estudio realizado en Chile, al noreste de la ciudad de Santiago (49) Emplearon un muestreador Hivol para PM 2.5 especial que contenía filtros de carbón, teflón y espuma de poliuretano, en una zona al noreste de la ciudad de Santiago. Se extrajeron las muestras 20 horas en aparato Soxhlet con diclorometano por 20 horas, luego, los extractos fueron concentrado en aparato Kuderna –Danish, evaporados hasta sequedad y reconstituidos en 1 mL de Hexano para luego ser purificados en columna de sílica gel. Después fueron analizados en Cromatógrafo de gases Finnigan GCQ, equipado con espectrómetro de trampa de iones; Encontraron concentraciones totales de HAPs que van de 0.68 hasta 11.14 ng/m³ (en PM 2.5).

- 8.7** Sandra Caballero y Dayana Alvarado, en la localidad de Puente Aranda, Bogotá, Colombia. “Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) contenidos en el material particulado respirable (PM10) en la localidad de Puente Aranda de Bogotá en la zona de alta actividad industrial y alto flujo vehicular” (13) emplearon muestreadores PM10 con filtros de Cuarzo, el muestreo fue realizado durante 24 horas. Los filtros fueron extraídos en aparato Soxhlet y Randall empleando diclorometano como solvente, los extractos fueron concentrados en evaporador rotatorio hasta 1.5 mL e inyectados en un Cromatógrafo Thermo Finigan, Trace GC-Ultra con detector FID. Se muestrearon en dos estaciones y los resultados de HAPs variaba desde 0.026 ng/m³ hasta 5.36 ng/m³.

9. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

9.1 Muestreo.

En el presente trabajo se emplearon Filtros de cuarzo, de 8 pulgadas por 10 pulgadas, en equipos Hivol de PM10 marca Thermo Andersen, modelo HVPM10, 500 technology court, Smyrna GA, así como equipos Tish Environmental Inc., modelo TE 6070V con calibrador de orificio de transferencia modelo TE-5028A, los flujos fueron mantenidos alrededor de 1.12 a 1.13 m³/min en los diferentes puntos de muestreo.

Los filtros PM10 así muestreados en campo fueron colocados en desecador por el personal del laboratorio, y luego de la determinación gravimétrica de PM10 dichas muestras fueron extraídas como se describe más adelante. Luego de la extracción los extractos de las muestras se evaporaron y concentraron hasta cerca de 3mL en equipo Kuderna-Danish y se enrazaron a 5mL en fiolas, almacenándose en viales y en refrigeración (-5°C) hasta el momento de la purificación e inyección.

9.2 Análisis.

La tecnología empleada en el presente trabajo es extracción por Soxhlet con diclorometano, concentración en baño maría empleando aparato Kuderna-Danish, purificación en columna de sílica gel y determinación por cromatografía de gases con espectrometría de masas.

9.2.1 Reactivos y materiales.

En el presente trabajo se emplearon los siguientes materiales:

- 1) Filtros para PM10 de cuarzo de 8 x 10 pulgadas, de fabricante PALL life Sciences, Tissuquartz 2500QAT-UP.
- 2) Extractor soxhlet con balón de 250mL, la extracción fue durante 16 horas empleando diclorometano grado HPLC marca Fisher, scientific, lote 140339. Adicionalmente se concentró 150mL de este solvente hasta 5mL para determinar aromáticos presentes tanto en el solvente como en el material, así como la extracción de un filtro PM 10 no usado para toma de muestra, encontrándose solo muy pequeñas cantidades de Naftaleno cuya determinación no era el objetivo del presente trabajo.
- 3) Baño maría termostatzado aprox. 60 °C.
- 4) Evaporador-Concentrador Kuderna-Danish de 500mL de capacidad, con refrigerante de tres bolas y concentrador de 10 mL.
- 5) Fiolas calibradas de 5mL, 10mL clase A, marca Blau Brand, con tapa de vidrio esmerilado.
- 6) Viales de vidrio ámbar de 7mL sometidas a 400°C, para eliminar cualquier rastro de aromáticos remanentes, con tapa rosca de resina fenólica teflonada marca Supelco.
- 7) Microgeringas de 25, 50 , 100 y 250 uL, marca Agilent Technologies.
- 8) Pipeta volumétrica calibrada de 1mL, clase A, marca Pirex.

- 9) Viales de vidrio de 2mL marca Sun-sri con tapa horadada y septa de silicona revestida con teflón para colocar los extractos purificados en el automuestreador del cromatógrafo.
- 10) Corriente de nitrógeno UAP 5.0 en tuberías de acero, para concentrar los extractos purificados.
- 11) Sílica gel, 100-200, Fisher scientific, grado 923, lote 120527. Secada a 130°C toda la noche y almacenada en desecador.
- 12) Estándares de calibración y estándar interno (véase la sección 9.2.3.2)

9.2.2 Purificación de los extractos.

Se tomaron 2mL del extracto en un vial de vidrio de 20mL, se agregó 5mL de ciclohexano (Fisher Chemicals, lote 037649) y se sometió a evaporación con nitrógeno puro hasta 1mL, se repitió el proceso 2 veces más.

Se preparó una columna de 10mm empacándola con una papilla de 10gr sílica gel en diclorometano (30). Una vez la papilla en la columna, se acondicionó por elución con 40mL de Pentano (Tedia, lote 13010197) para que la sílica permanezca embebida en un hidrocarburo (un medio apolar). Se depositó una capa de 1 a 2 cm de sulfato de sodio purificado (400 °C por 4 horas) sobre la sílica gel, luego se eluyó el pentano hasta que solo hubo una delgada capa de líquido de unos cuantos mm sobre la capa de sulfato, entonces se agregó el mililitro de extracto de la muestra enriquecido en Ciclohexano depositándolo sobre la capa de sulfato de sodio en la columna y se lavó las paredes del vial con 1ml adicional agregándolo también a la columna, entonces se eluyó con 25mL adicionales de pentano, este eluato no se colecta, pues no contiene HAPs , solo Alcanos, hidrocarburos y otros semivolátiles; El siguiente eluato es de 25mL de una mezcla de DCM+Pentano 2: 3 (v:v) este eluato se colectó y se concentró en Kuderna-Danish hasta el volumen inicial de 2mL.

Finalmente se tomó 1mL de este extracto purificado en vial de 2mL para autosampler con tapa horadada y septa teflonada y se agregó 10uL de estándar interno de 5 ng/uL, entonces el vial estaba listo para ser colocado en el cromatógrafo.

9.2.3 Equipo Analítico.

Se trata de un cromatógrafo de gases acoplado a un Espectrómetro de Masas, con las siguientes características generales: (80)

- * Fabricante: Shimadzu Corporation, Tokio, Japón.
- * Modelo: QP 2010 GC-MS.
Software: GC-MS Solution, version 2.4 SU2.
- * Número de serie: C70264100961SA.
- * Control electrónico de presión: desde 0 hasta 970 kPa en pasos de 0.1 kPa. Programable hasta en 7 rampas.
Puede controlar de 0 hasta 1200 ml/min de flujo total.
- * Puerto de inyección split/splitless, con liner empacado con una pequeña cantidad de lana de vidrio químicamente pasivado.
- * Control de horno: capaz de llegar hasta 450°C.

Autoinyector modelo AOAC 20i con jeringa de 10uL. Operado de la siguiente forma:

- Volumen inyectado: 2uL.
 - Enjuagues con solvente antes de inyección de muestra y después de inyección de muestra = 3 veces de 8uL cada una.
 - Enjuague con muestra: 5 veces.
 - Velocidad de la inyección: alta.
 - Modo de inyección: Normal (sin tapón de aire o de solvente).
-
- * La fuente de iones del espectrómetro cuenta con dos filamentos y control de temperatura la que puede ser establecida hasta 260°C.
 - * La interfase cromatógrafo-espectrómetro es de tipo capilar directa a través de una línea de transferencia de 15cm y puede ser programada hasta 350°C, por la que ingresa directamente la columna capilar a la fuente de iones del espectrómetro.
 - * La corriente de ionización puede ser establecida entre 10 y 250 uA y operada entre 10 a 200V. Normalmente opera a 60uA y 70V.
 - * El cuadrupolo se compone de cuatro barras cilíndricas y cuenta con pre cuadrupolos para minimizar la contaminación de los cuadrupolos principales. La resolución de masas es de 1 amu.
 - * El sistema de alto vacío opera con dos bombas turbomoleculares (220 L/segundo y 65 L/segundo) dentro del espectrómetro y bomba externa rotatoria de 30 L/min.

9.2.3.1 Parámetros experimentales.

El cromatógrafo y espectrómetro para el análisis de HAPs en los extractos purificados de los filtros PM10 muestreado en el presente trabajo fueron operados con los siguientes parámetros instrumentales:

1) Puerto de Inyección:

Split /Splitless, con control electrónico de presión y pulso de alta presión para aumento de la sensibilidad (40), El puerto es operado de la siguiente forma:

- * Temperatura : 280°C.
- * Modo de inyección : Splitless durante 48 segundos
- * Modo de alta presión : 170 KPa durante 48 segundos
- * Modo de control de flujo : Velocidad lineal constante a 44cm/segundo.
- * Flujo total : 30 mL/min.
- * Flujo por columna : 2 mL/min.
- * Purga de septa : 3 mL/min.

2) Horno:

Temperatura inicial:	35 °C	mantener por 1 minuto.
Hasta 260 °C	a razón de 22°C/minuto	mantener por 1 minuto
Hasta 305 °C	a razón de 6°C/minuto.	mantener por 5 minutos.

9.2.3.2. Calibración del Cromatógrafo-Espectrómetro.

Para la cuantificación de los HAPs en los extractos de los filtros de PM10, se establecieron las condiciones mencionadas en la sección 9.2.3.1 y se efectuó la sintonía del espectrómetro (Autotuning) obteniéndose un reporte similar al del la figura 28, estos resultados fueron contrastados, conforme a lo requerido por el método EPA 8270 (29) con la inyección de DFTPP cumpliéndose con los criterios solicitados por el método como se ve en la tabla 8.

Una vez establecidos estos requisitos se procedió a inyectar 2uL de patrones de calibración que fueron de las siguientes concentraciones: 0.02mg/L, 0.04, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.5mg/L, obtenidos por diluciones (en diclorometano) de un estándar certificado stock, marca NSI solution inc., Raleigh NC. U.S.A., lote 010813, de 1000 ug/mL.

A cada estándar de calibración se le agregó 10uL de una solución de estándar interno por cada mililitro de solución y a cada extracto purificado de la muestra a analizar.

El estándar interno fue preparado a su vez por dilución de un estándar stock certificado marca Accustandard Inc, New Haven U.S.A. lote B5070106 de 4000 mg/L. Se trata de una mezcla de algunos HAPs en los que los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por Deuterio, de modo que el comportamiento químico y físico es similar, pero no idéntico a los HAPs de interés, pues tanto la columna cromatográfica como el espectrómetro son capaces de resolver claramente el analito de interés del analito deuterado. Se emplearon los siguientes componentes como estándares internos: Acenafteno-d10; Fenantreno-d10 y Perileno-d12.

La curva de calibración así generada fue contrastada analizando un estándar de 0.1 mg/L preparado a partir de la dilución de un estándar stock certificado marca Supelco. California, U.S.A. lote LC00279 de 1000 ug/mL para verificar que no hubieron errores en la preparación de las diluciones del estándar de calibración.

El propósito de agregar estándar interno es por que, en general, para el análisis cromatográfico por espectrometría de masas se recomienda el uso de la curva de calibración por factor de respuesta relativo, el cual emplea estándar interno. En su forma más simple el modelo origina la siguiente ecuación: (27).

$$FRR = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times C_x} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

- A_x , son las cuentas de área o la intensidad de la señal del analito en cada punto de calibración.
 A_{is} , son las cuentas de área o la intensidad de la señal del estándar interno en cada punto de calibración.
 C_{is} , concentración o cantidad de estándar interno (ng/uL).
 C_x , concentración o cantidad de analito por cada punto de calibración (ng/uL).

Este factor de respuesta relativo se obtiene para cada analito en cada concentración de la curva. Como se asume que dicho factor es constante, se promedian los factores así obtenidos, de modo que se obtenga un factor de respuesta relativo promedio por analito, dicho valor luego se emplea para calcular la concentración del analito en la muestra como se ve en la ecuación:

$$\text{Resultado Inicial} = \frac{A_x \times I_s}{A_{is} \times FRR_p} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

- A_x , son las cuentas de área o la intensidad de la señal del analito en la muestra actual.
 I_s , cantidad de estándar interno añadida a la muestra actual.
 A_{is} , son las cuentas de área o la intensidad de la señal del estándar interno en la muestra actual.
 FRR_p , es el factor de respuesta promedio para cada analito obtenido en Ec11.

Esta concentración inicial es la que se encuentra en el volumen al cual fue concentrado el extracto de la muestra, en nuestro caso 5mL, por tanto, la concentración final del analito en ng/m³ sería en nuestro caso (para la extracción de la mitad del filtro):

$$\text{Resultado del filtro (ng/m}^3\text{)} = \frac{10\,000 \times R_c}{V_m} \quad \text{Ec 13.}$$

Donde:

R_c = resultado emitido por el cromatógrafo, empleando la curva obtenida en la Ec 12, en mg/L de extracto de filtro.

V_m = volumen muestreado, en m³.

Ejemplo de cálculo.

En la muestra de la Av. Nicolas Ayllón, cerca a la Av. T. A. Edison, tenemos el resultado de la lectura del extracto:

Analito = Benzo(a)pireno.

Area del pico del analito = 2104924.
Area del pico del estándar interno = 586720.
Concentracion del estándar interno = 0.05mg/L
Factor de respuesta relativo promedio = 1.1125.
Volumen muestreado = 1673 m3.

Entonces, de las ecuaciones 12 y 13 tenemos:

Concentracion inicial = $2104924 \times 0.05 / (1.1125 \times 586720) = \mathbf{0.16124}$ mg/L.

Concentracion final = $10\ 000 \times 0.1612 / 1673 = \mathbf{0.96}$ ng/m3.

9.2.3.3 Límite de cuantificación.

Conforme al método EPA 8270D (29) el límite de cuantificación (LDC) se estima en base al primer punto de la curva de calibración (0.02 mg/L en nuestro caso), por tanto, si asumimos un volumen de muestreo promedio de 1568m3 obtendríamos:

$LDC\ (ng/m^3) = (0.02mg/L \times 10\ 000) / 1568\ m^3$

$LDC = 0.128\ ng/m^3$

3) Columna cromatográfica:

Columna capilar tubular sin relleno y con la fase estacionaria enlazada químicamente a la pared interna de la columna. Fabricada de sílice fundida recubierta internamente de polisiloxano con grupos arilo en cantidad de 5% de sustitución, fabricante Phenomenex, modelo Zebron, ZB-5MS con precolumna incorporada, la columna empleada es de 30 metros de largo (más 10 m de precolumna), 0.25mm de diámetro interno y 0.25um de espesor de fase estacionaria. También se empleó una columna equivalente marca Restek modelo RXi-5Sil MS de 30m, 0.25mm de diámetro interno 0.25um de espesor de fase estacionaria.

4) Parámetros del Espectrómetro:

- * Temperatura de la interfase : 280°C
- * Fuente de iones : 200°C.
- * Tiempo de espera de cola de solvente : 6 minutos.

La fuente de iones es operada en modo de ionización por impacto de electrones a 60uA y 70 Voltios.

- * Modo de adquisición de datos: SIM (monitoreo de ion seleccionado)
- * Intervalos de SIM (ejemplo):

Grupo 1 : inicia minuto 6, termina minuto 6.4
Masa/carga (fragmentos) : 128-129-127.
Intervalo : 0.1 segundos.

Grupo 2 : comienzo, minuto 7.2, termina minuto 7.6.
Masa/carga (Fragmentos) : 170-171-172-173.
Intervalo : 0.1 segundos.

En la tabla 9 se presentan los 10 grupos formados para este método

Tabla 9
Grupos de SIM para los analitos.

Grupo	Minuto de inicio del grupo	Minuto final del grupo	Intervalo (segundos)	Modo de adquisición.	Fragmentos (m/z) en AMU
1	6	6.4	0.1	SIM	127, 128, 129
2	7.2	7.6	0.1	SIM	170, 171, 172, 173
3	7.6	8.4	0.08	SIM	151, 152, 153, 160, 162, 164, 154
4	8.6	9	0.1	SIM	165, 166, 167
5	9.5	10.1	0.08	SIM	94, 80, 176, 178, 179, 188
6	11	11.7	0.1	SIM	101, 200, 202, 203
7	13.1	13.8	0.18	SIM	226, 228, 229
8	15.5	16.2	0.18	SIM	125, 252, 253
9	16.2	17.1	0.2	SIM	125, 252, 253, 260, 264, 265.
10	18.7	20	0.15	SIM	138, 139, 276, 277, 278, 279.

10. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación se presenta los resultados experimentales. Se incluye primero las lecturas de los estándares de calibración junto a la de los estándares internos, se muestra el factor de respuesta relativo promedio por analito a partir del fluoranteno debido a que el muestreo solo fué efectuado empleando filtros PM10. Luego se presenta los resultados iniciales de las lecturas de las muestras y junto a ello figuran las concentraciones finales en ng/m3. Además se muestra los radios de diagnóstico para determinados HAPs, lo cual es luego analizado en las conclusiones. Finalmente se presenta los cromatogramas para los puntos de muestreo.

Tabla 10
Resultados de lectura para los HAPs de la curva de calibración.

Analito	Concentración mg/L	Señal (área)	Factor de respuesta relativo al estándar interno	Factor de respuesta promedio para el analito	Estándares internos empleados	Señal (area del est. Int). para 0.05mg/L
Fluoranteno	0.02	75008	1.2750	1.2513	Fenantreno d10	95058
	0.04	138385	1.2436			92207
	0.10	358162	1.2520			102175
	0.15	559073	1.2316			100882
	0.20	728934	1.2541			103459
Pireno	0.02	78998	1.3212	1.3008	Perileno d12	46351
	0.04	138886	1.2973			47455
	0.10	376255	1.3025			43390
	0.15	583630	1.2745			41970
	0.20	749095	1.3084			42433
Benzo(a)antraceno	0.02	56085	1.2404	1.2398		
	0.04	91099	1.2247			
	0.10	239910	1.2564			
	0.15	420073	1.2091			
	0.20	548183	1.2682			
Criseno	0.02	58971	1.3062	1.3137		
	0.04	94534	1.3120			
	0.10	242232	1.3266			
	0.15	422576	1.2934			
	0.20	539958	1.3305			
Benzo(b)fluoranteno	0.02	55163	1.3204	1.3268		
	0.04	85254	1.3207			
	0.10	264043	1.3361			
	0.15	425048	1.3114			
	0.20	551741	1.3453			
Benzo(k)fluoranteno	0.02	63706	1.5218	1.5119		
	0.04	94071	1.4753			
	0.10	275877	1.4726			
	0.15	450131	1.5911			
	0.20	581430	1.4984			

Benzo(a)pireno	0.02	56371	1.0389	1.1125		
	0.04	87292	1.1698			
	0.10	262146	1.1288			
	0.15	421324	1.0518			
	0.20	550357	1.1732			
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.02	44413	1.1208	1.1384		
	0.04	69901	1.0414			
	0.10	217563	1.1111			
	0.15	336266	1.2404			
	0.20	442925	1.1785			
Dibenz(a,h)antraceno	0.02	47676	1.2160	1.2692		
	0.04	77240	1.1661			
	0.10	234553	1.2372			
Analito.	Concentración mg/L	Señal (área).	Factor de respuesta relativo al estándar interno.	Factor de respuesta promedio para el analito.	Estándares internos empleados.	Señal (área del est. Int). para 0.05mg/L
Dibenz(a,h)antraceno (continuación)	0.15	364485	1.4044			
	0.20	480028	1.3221			
Benzo(g,h,i)perileno	0.02	49970	1.2782	1.2962		
	0.04	79305	1.2749			
	0.10	242548	1.2531			
	0.15	373200	1.3793			
	0.20	494212	1.2955			

De ese modo, una vez calculado el factor de respuesta relativo promedio para cada analito de la curva de calibración se emplea la ecuación 12 para calcular la concentración de cada analito en el extracto del filtro.

El software del cromatógrafo realiza automáticamente el proceso de la generación de curva de calibración así como el cálculo de cada analito en cada muestra. El reporte inicial es emitido en las unidades de la curva, es decir mg/L. Luego de ello se aplica un factor que tiene en cuenta el volumen muestreado, el volumen del extracto y la conversión de unidades. (Ecuación 13).

- En las figuras de la 31A a la 31E se observa los picos cromatográficos y los iones o fragmentos m/z (en modo SIM) del estándar de control para todos los analitos. Del mismo modo, de la figura 32A a la 32E se muestra los picos cromatográficos y los iones o fragmentos m/z (en modo SIM) para la muestra de la Av. Mateo Pumacahua a modo de ejemplo.
- En las tablas 11A y 11B se presentan los resultados experimentales de los PAHs (en $\mu\text{g/mL}$) a partir del Fluoranteno para los 14 puntos de muestreo junto con los volúmenes colectados. Así mismo se reporta la concentración final en ng/m^3 .

- En las tablas 12A y 12B los cocientes de diagnóstico dando cuenta de determinadas proporciones de HAPs para los puntos de muestreo, los cuales son indicadores del posible origen de los HAPs.
- En la tabla 13 se muestra el control del desempeño del sistema a través del análisis de un filtro blanco, dos estándares extraídos y dos estándares sometidos a purificación junto al porcentaje de recuperación el cual se encuentra entre 70% y 130%.
- Así mismo se adjuntan los cromatogramas de todos los puntos de muestreo.
- En las tablas 14 A a la 14 O se muestra la evaluación analito por analito, muestra por muestra de los requisitos necesarios para la identificación de los compuestos tomando como referencia los criterios señalados en el método EPA 8270D (29). Esto se lleva a cabo evaluando la parte cromatográfica mediante el uso del tiempo de retención relativo (TRR) y la parte espectral por medio de la valoración porcentual de las intensidades de los iones.

Figura 31A.

Cromatograma donde se observa el pico del Fluoranteno y sus iones (m/z).

Estándar de control.

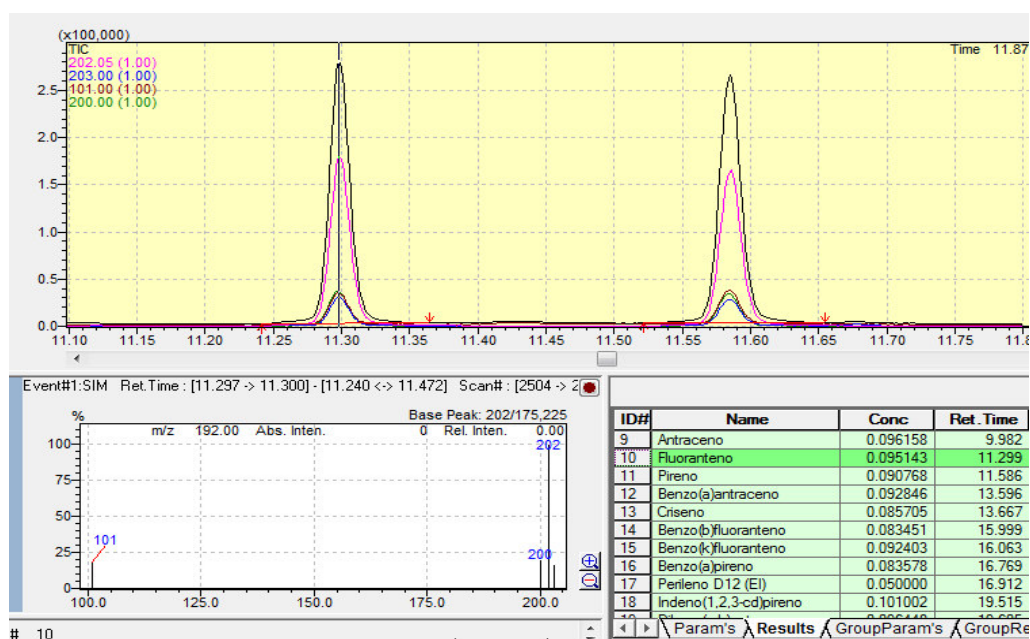


Figura 31B.

Cromatograma donde se observa el pico del Benzo(a)antraceno y sus iones (m/z)
Estándar de control.

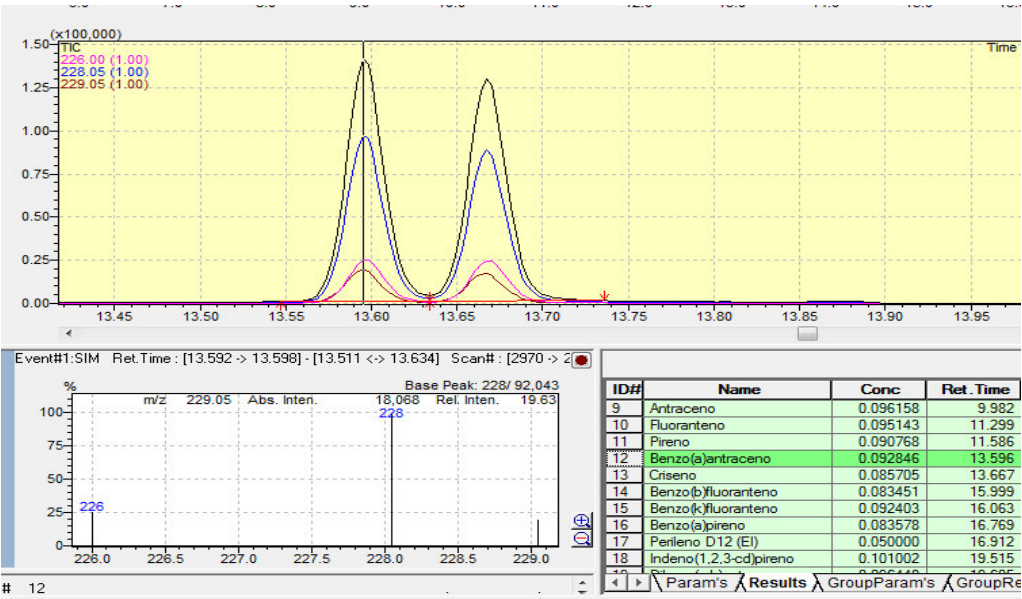


Figura 31C.

Cromatograma donde se observa al Benzo(b)fluoranteno y sus iones (m/z)
Estándar de control.

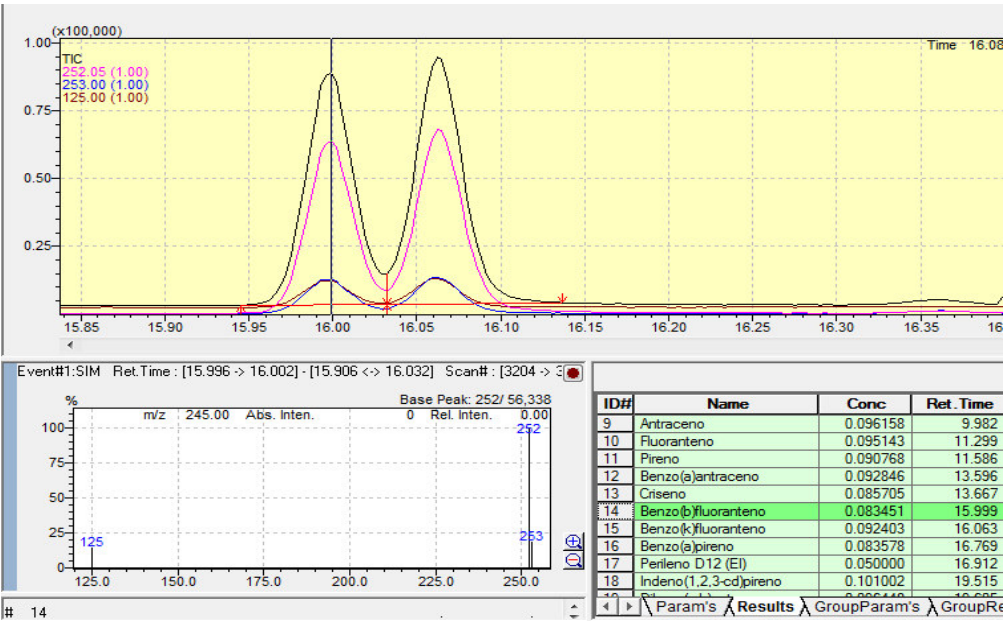


Figura 31D.

Cromatograma donde se observa al Benzo(a)pireno y sus iones (m/z)
Estándar de control.

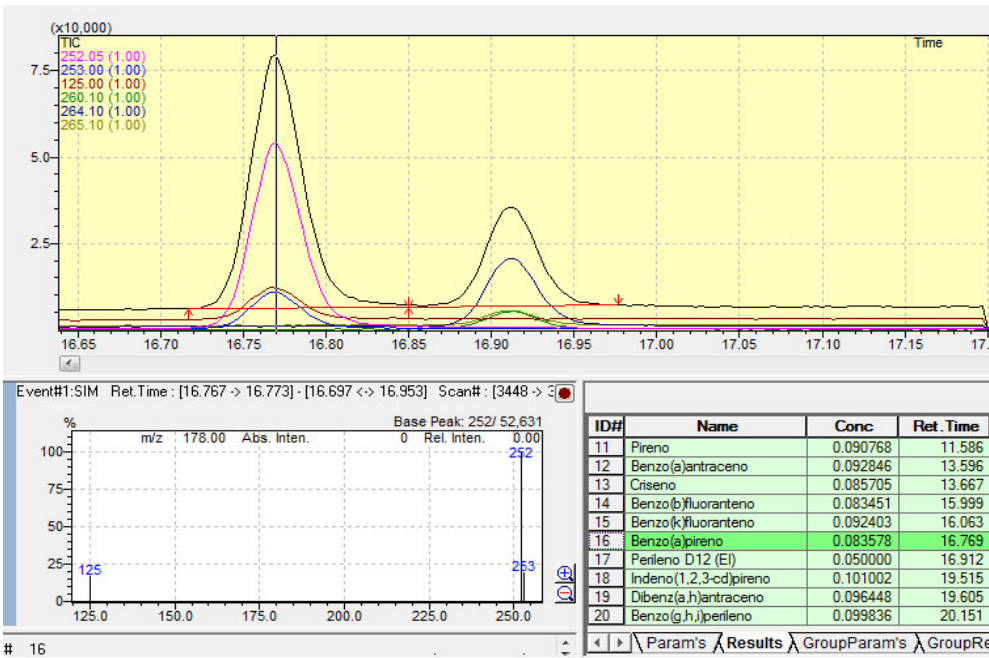


Figura 31E.

Cromatograma donde se observa al Indeno(1,2,3-cd)pireno y sus iones (m/z)
Estándar de control.

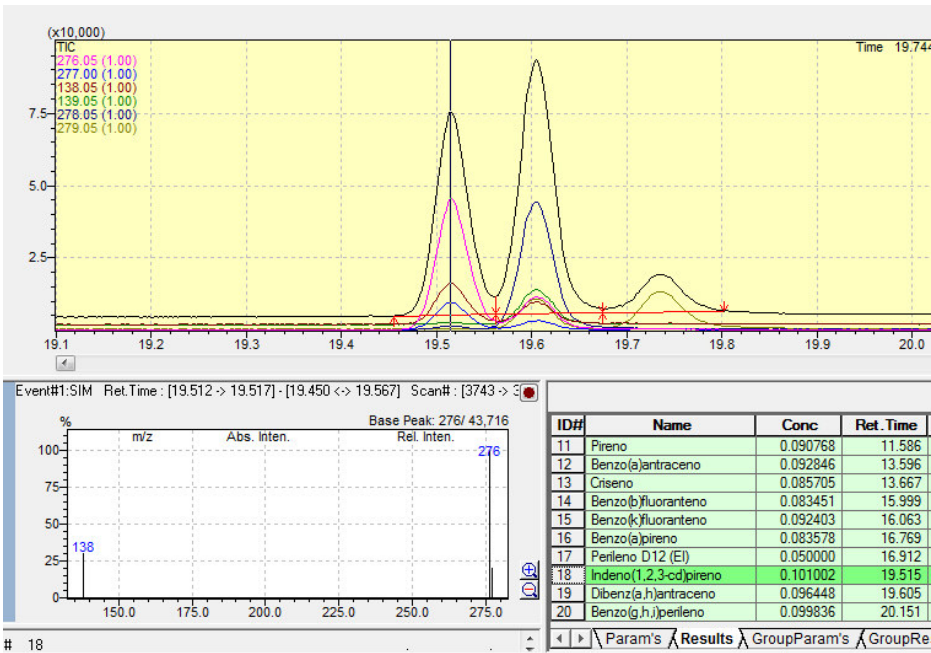


Figura 32A.

Cromatograma donde se observa el pico del Fluoranteno y sus iones (m/z)
Punto de muestreo: **Av. Mateo Pumacahua cerca a la Panamericana Sur.**

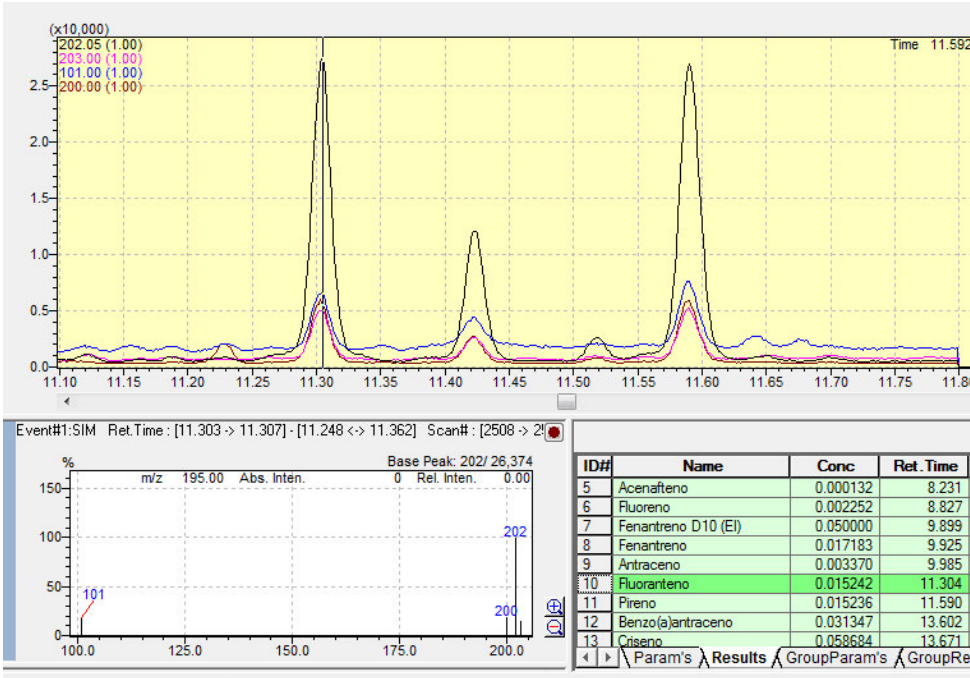


Figura 32B.

Cromatograma donde se observa el pico del Benzo(a)antraceno y sus iones (m/z)
Punto de muestreo: **Av. Mateo Pumacahua cerca a la Panamericana Sur.**

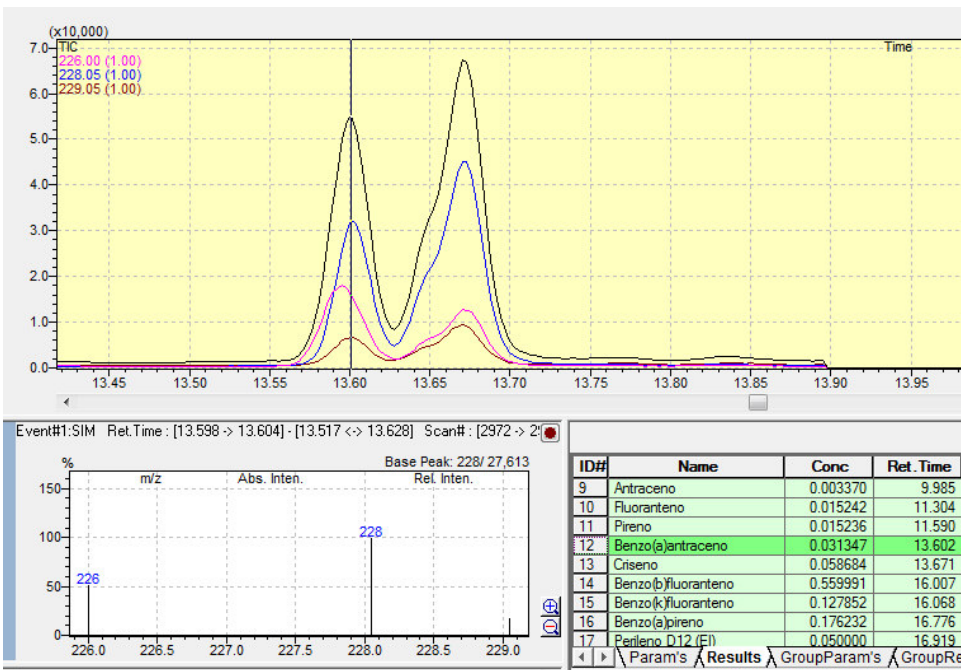


Figura 32C.

Cromatograma donde se observa al Benzo(b)fluoranteno y sus iones (m/z)
Punto de muestreo: **Av. Mateo Pumacahua cerca a la Panamericana Sur.**

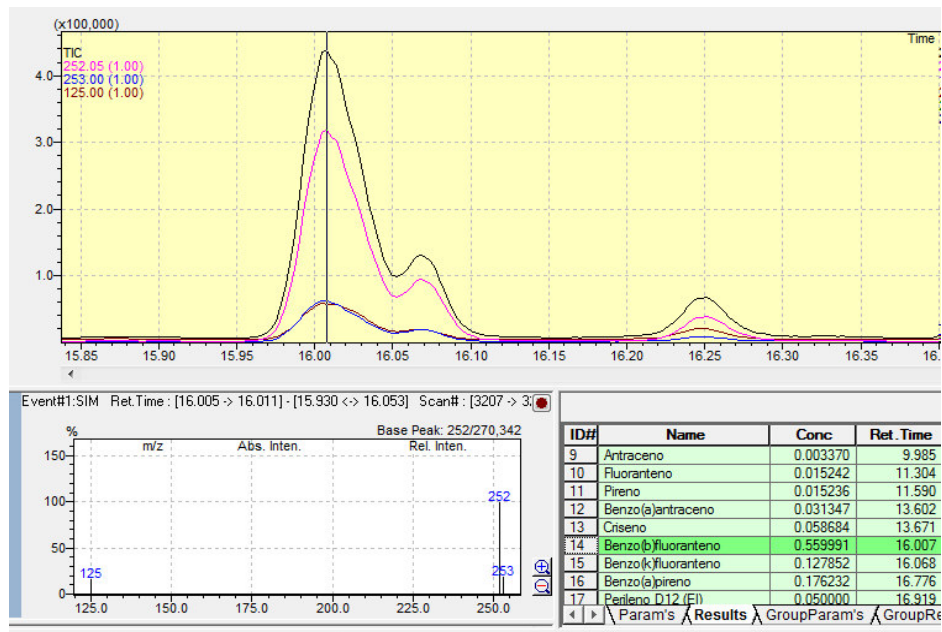


Figura 32D.

Cromatograma donde se observa al Benzo(a)pireno y sus iones (m/z)
Punto de muestreo: **Av. Mateo Pumacahua cerca a la Panamericana Sur.**

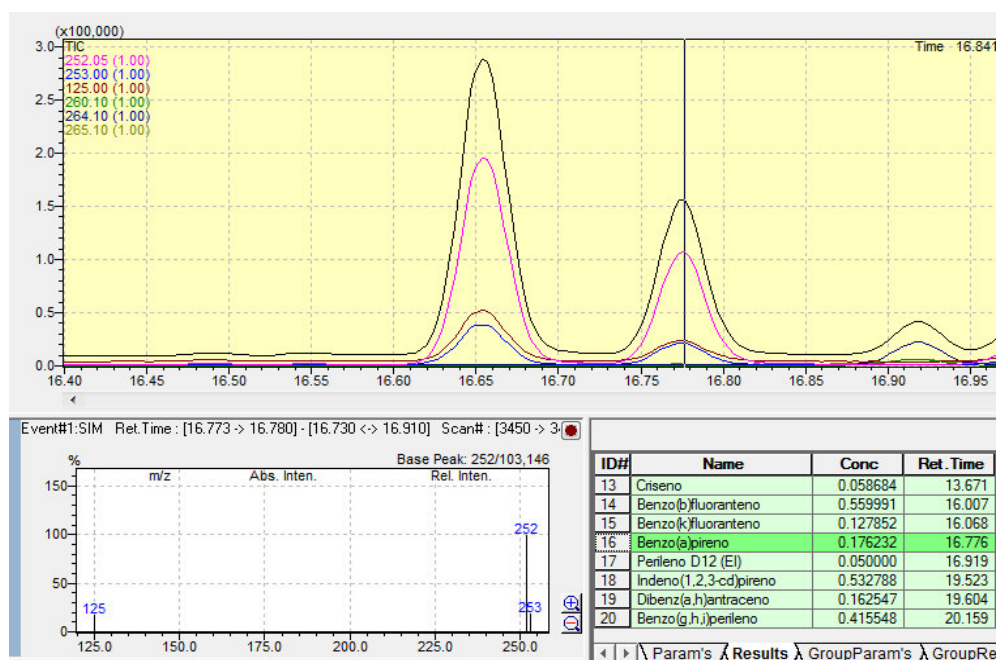


Figura 32E.

Cromatograma donde se observa al Indeno(1,2,3-cd)pireno y sus iones (m/z).
Punto de muestreo: **Av. Mateo Pumacahua cerca a la Panamericana Sur.**

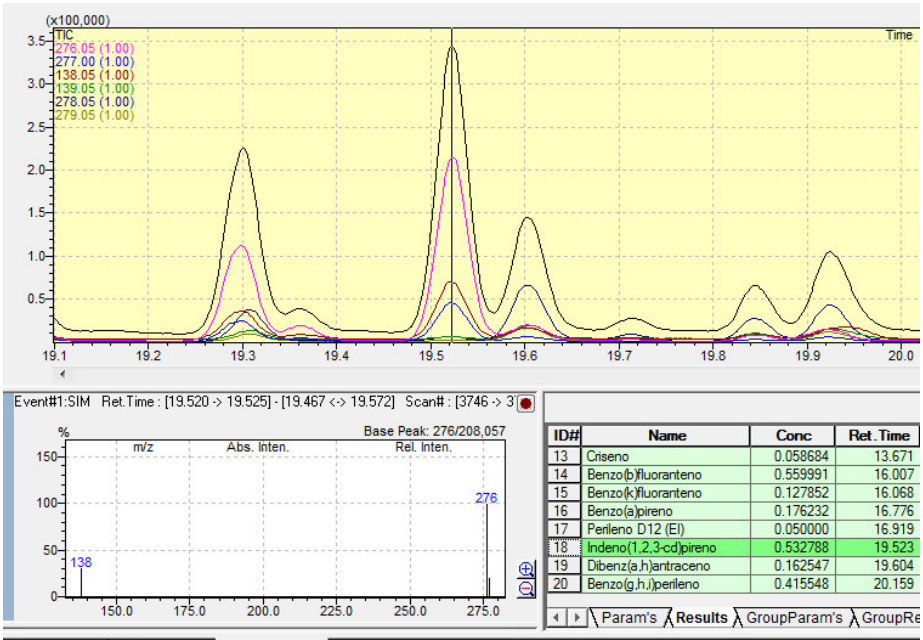


TABLA DE RESULTADOS EXPERIMENTALES. **Tabla 11A**

Fecha de muestreo	20/21 de Febrero del 2014	19/20 de Febrero del 2014	17/18 de Febrero del 2014	24/25 de Febrero del 2014	24/25 de Febrero del 2014	26/27 de Febrero del 2014
Ubicación del punto de muestreo	Carretera central Km 2,5	Av. Javier Prado Este	Av. Tomas Valle cerca de la Panamericana Norte.	Av. México.	Av Angélica Gamarra con Av Universitaria.	Av Mateo Pumacahua, cerca de la Panamericana sur.
	Ate	La Molina	San Martín de Porres	La Victoria	San Martín de Porres	Villa el Salvador
Analito	Resultados originales de lectura del extracto (ug/mL de extracto)					
Fluoranteno	0.022	0.019	trazas	0.037	0.028	trazas
Pireno	0.029	0.025	0.017	0.060	0.041	trazas
Benzo(a)antraceno	0.049	0.029	0.021	0.080	0.034	0.031
Criseno	0.070	0.048	0.035	0.121	0.058	0.059
Benzo(b)fluoranteno	0.239	0.177	0.083	0.336	0.178	0.560
Benzo(k)fluoranteno	0.045	0.045	0.019	0.084	0.042	0.128
Benzo(a)pireno	0.103	0.093	0.046	0.234	0.069	0.176
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.105	0.119	0.059	0.194	0.099	0.533
Dibenz(a,h)antraceno	trazas	0.017	trazas	0.020	Trazas	0.162
Benzo(g,h,i)perileno	0.125	0.151	0.089	0.331	0.133	0.416
Volumen muestreado (m3), calculado a condiciones estándar.	1639	1639	1672	1654	1685	1681
Analito	Resultado final en ng/m3					
Fluoranteno	0.13	0.11	--	0.23	0.17	---
Pireno	0.18	0.15	0.10	0.36	0.25	---
Benzo(a)antraceno	0.30	0.18	0.12	0.49	0.20	0.19
Criseno	0.43	0.29	0.21	0.73	0.34	0.35
Benzo(b)fluoranteno	1.46	1.08	0.50	2.03	1.05	3.33
Benzo(k)fluoranteno	0.28	0.27	0.11	0.51	0.25	0.76
Benzo(a)pireno	0.63	0.57	0.28	1.42	0.41	1.05
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.64	0.73	0.35	1.17	0.59	3.17
Dibenz(a,h)antraceno	---	0.10	---	0.12	---	0.96
Benzo(g,h,i)perileno	0.77	0.92	0.53	2.00	0.79	2.47
Total de HAPs encontrados en el particulado ng/m3.	4.80	4.41	2.20	8.94	4.05	12.47

Tabla 11 B

Fecha de muestreo.	12/13 de marzo del 2015	09/10 de marzo del 2015	11/12 de marzo del 2015	04/05-Noviembre-2016	13/14-Noviembre-2016	21/22-Noviembre-2016	13/14-Noviembre-2016	10/11-Noviembre-2016
Ubicación del punto de muestreo.	Carretera central después del óvalo de santa anita	Panamericana norte, puente piedra, cerca de la entrada a zapallal	Av. Javier Prado con Av. la molina.	Av. Quilca cerca de Calle10	Av. Tomás Marsano	Av. Argentina cuadra 18	Av. Nicolás Ayllón cuadra 25	Av Nicolás Ayllón cerca de la av. Tomás A. Edison
	Ate	Puente piedra	La molina	Callao	Surquillo	Cercado	ATE	ATE
Analito Resultados originales de lectura del extracto de la muestra (µg / mL de extracto)								
Fluoranteno	0.019	0.036	0.039	trazas	0.021	trazas	0.084	0.042
Pireno	0.029	0.047	0.048	trazas	0.032	trazas	0.154	0.074
Benzo(a)antraceno	0.039	0.054	0.068	trazas	0.039	0.026	0.107	0.068
Criseno	0.056	0.091	0.117	0.031	0.079	0.040	0.182	0.129
Benzo(b)fluoranteno	0.236	0.259	0.171	0.047	0.083	0.151	0.219	0.186
Benzo(k)fluoranteno	0.052	0.062	0.038	trazas	0.028	0.056	0.080	0.066
Benzo(a)pireno	0.126	0.156	0.106	0.036	0.054	0.061	0.229	0.161
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.157	0.166	0.084	0.049	0.082	0.203	0.213	0.195
Dibenz(a,h)antraceno	0.020	0.020	No detectable.	trazas	No detectable	0.020	0.021	0.019
Benzo(g,h,i)perileno	0.208	0.197	0.120	0.081	0.147	0.211	0.363	0.283
Volumen muestreado (m3), calculado a condiciones estándar.	1643	1664	1641	1000	1072	1698	1667	1673
Resultado final en ng/m3								
Fluoranteno	0.12	0.21	0.24	---	0.19	---	0.50	0.25
Pireno	0.18	0.28	0.29	---	0.30	---	0.93	0.44
Benzo(a)antraceno	0.24	0.32	0.41	---	0.36	0.15	0.64	0.41
Criseno	0.34	0.55	0.71	0.31	0.73	0.23	1.09	0.77
Benzo(b)fluoranteno	1.43	1.56	1.04	0.47	0.77	0.89	1.31	1.11
Benzo(k)fluoranteno	0.32	0.37	0.23	---	0.26	0.33	0.48	0.40
Benzo(a)pireno	0.76	0.94	0.65	0.36	0.50	0.36	1.37	0.96
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.96	1.00	0.51	0.49	0.77	1.19	1.28	1.16
Dibenz(a,h)antraceno	0.12	0.12	---	---	---	0.12	0.13	0.11
Benzo(g,h,i)perileno	1.26	1.18	0.73	0.81	1.37	1.24	2.18	1.69
Total de HAPs encontrados en el particulado ng/m3.	5.73	6.53	4.81	2.43	5.26	4.52	9.91	7.32

Tabla 12A

Ratios de diagnóstico para los puntos de muestreo						
Ubicación del punto de muestreo	Carretera central Km 2,5	Av. Javier Prado Este	Av. Tomas Valle cerca de la Panamericana Norte.	Av. México.	Av Angélica Gamarra con Av Universitaria.	Av Mateo Pumacahua, cerca de la Panamericana sur.
	Ate	La molina	San Martín de Porres	La Victoria	San Martín de Porres	Villa el Salvador
Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno)	0.43	0.43	--	0.38	0.40	---
Indeno(1,2,3-cd)pireno / (Indeno(1,2,3-cd) pireno+Benzo(g,h,i)perileno)	0.46	0.44	0.40	0.37	0.43	0.56
Benzo(a)antraceno / (Benzo(a)antraceno+Cri-seno)	0.41	0.38	0.37	0.40	0.37	0.35
Benzo(a)pireno / (Benzo(a)pireno +Criseno)	0.60	0.66	0.57	0.66	0.54	0.75
Indeno(1,2,3-cd)pireno / Benzo(g,h,i)perileno	0.84	0.79	0.66	0.58	0.75	1.28
Benzo(a)pireno / Benzo(g,h,i)perileno	0.82	0.61	0.52	0.71	0.52	0.42
Benzo(b)fluoranteno / Benzo(k)fluoranteno	5.27	3.94	4.39	4.01	4.26	4.38

Tabla 12B

Ratios de diagnóstico para los puntos de muestreo

Ubicación del punto de muestreo	Carretera central después del óvalo de Santa Anita.	Panamericana norte, puente piedra, cerca de la entrada a Zapallal.	Av. Javier Prado con Av. la Molina.	Av. Quilca cerca de Calle10	Av. Tomás Marsano	Av. Argentina cuadra 18	Av. Nicolás Ayllón cuadra 25	Av Nicolás Ayllón cerca de la av. Tomás A. Edison
	Ate	Puente piedra	La Molina	Callao	Surquillo	Cercado	ATE	ATE
Fluoranteno / (Fluoranteno+Pireno)	0.4	0.4	0.5	---	0.4	---	0.4	0.4
Indeno(1,2,3-cd)pireno / (Indeno(1,2,3-cd)pireno+Benzo(g,h,i)perileno)	0.43	0.46	0.41	0.38	0.36	0.49	0.37	0.41
Benzo(a)antraceno / (Benzo(a)antraceno+Criseno)	0.41	0.37	0.37	---	0.33	0.40	0.37	0.35
Benzo(a)pireno / (Benzo(a)pireno +Criseno)	0.69	0.63	0.48	0.53	0.40	0.61	0.56	0.56
Indeno(1,2,3-cd)pireno / Benzo(g,h,i)perileno	0.76	0.85	0.70	0.61	0.56	0.96	0.59	0.69
Benzo(a)pireno / Benzo(g,h,i)perileno	0.60	0.79	0.88	0.44	0.37	0.29	0.63	0.57
Benzo(b)fluoranteno / Benzo(k)fluoranteno	4.53	4.20	4.46	---	3.00	2.69	2.74	2.81

Tabla 13

Verificación del sistema. Resultados en mg/L				
Analito	Resultado del filtro blanco	Estándar control-1	Estándar control-2	Estándar sometido a purificación
		Valor teórico 0,1mg/L		
Fluoranteno	0.0007	0.1084	0.1002	0.097
Pireno	0.0007	0.1076	0.0999	0.100
Benzo(a)antraceno	0.0002	0.0960	0.1022	0.100
Criseno	0.0002	0.0963	0.0950	0.105
Benzo(b)fluoranteno	0.0002	0.0934	0.1007	0.108
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	0.0979	0.1098	0.113
Benzo(a)pireno	0.0005	0.0920	0.1189	0.107
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0005	0.0971	0.1163	0.096
Dibenz(a,h)antraceno	0.0001	0.0967	0.1066	0.098
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	0.1029	0.1087	0.097

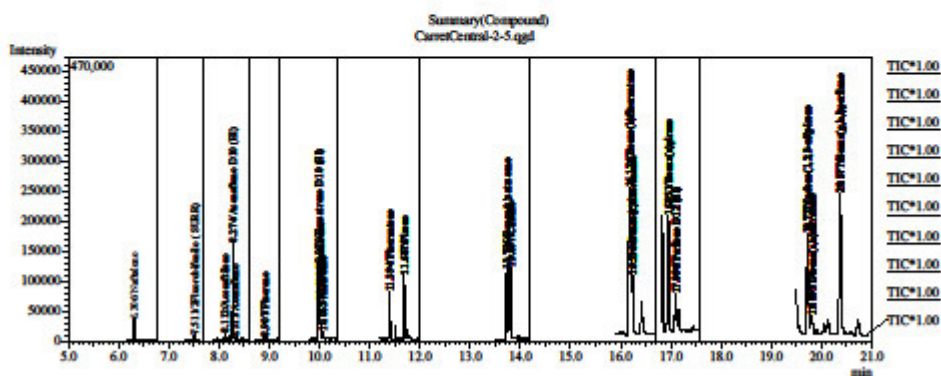
Porcentaje de recuperación con respecto al valor teórico; Rango de aceptación: 70 - 130 %				
Analito		Estándar control-1	Estándar control-2	Estándar sometido a purificación
Fluoranteno	---	108.4	100.2	96.8
Pireno	---	107.6	99.9	100.2
Benzo(a)antraceno	---	96.0	102.2	100.4
Criseno	---	96.3	95.0	104.8
Benzo(b)fluoranteno	---	93.4	100.7	108.4
Benzo(k)fluoranteno	---	97.9	109.8	112.9
Benzo(a)pireno	---	92.0	118.9	107.4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	---	97.1	116.3	96.4
Dibenz(a,h)antraceno	---	96.7	106.6	98.4
Benzo(g,h,i)perileno	---	102.9	108.7	97.1

11. CROMATOGRAMAS Y CÁLCULO DE TIEMPO DE RETENCIÓN RELATIVO.

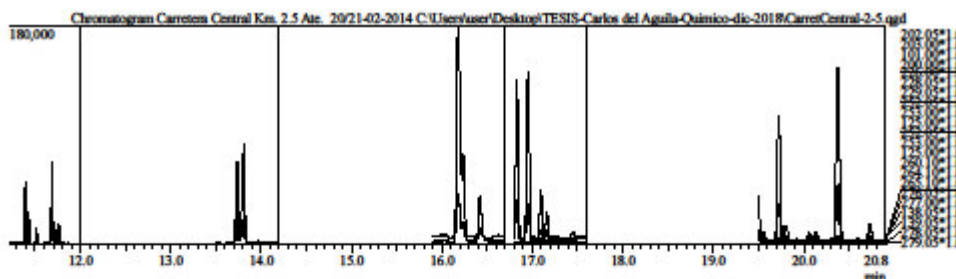
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Carretera Central Km. 2.5 Ate. 20/21-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\CarretCentral-2-5.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2014\SET-01\SIM-PAHs\140915-RXIS.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO\140915.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

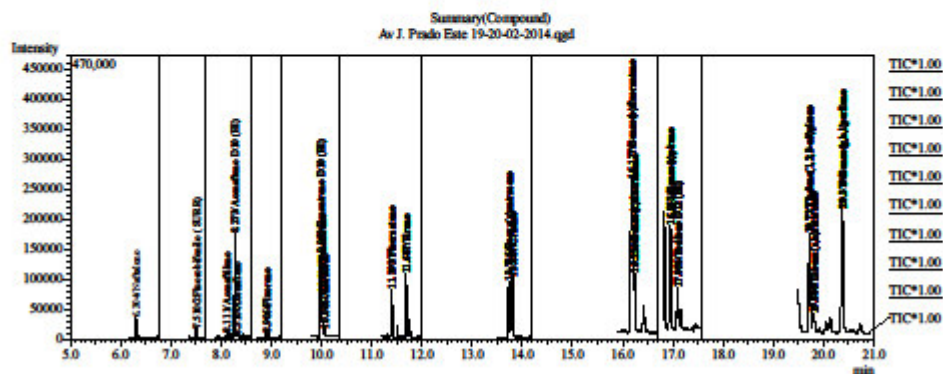
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	33002	26857	6.306	Nafaleno	0.0096	mg/L
2	172.05	500	394	7.511	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0002	mg/L
3	152.05	7960	8036	8.112	Acenafileno	0.0027	mg/L
4	164.10	69678	71817	8.274	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	173	639	8.311	Acenafeno	0.0001	mg/L
6	166.05	3663	3405	8.907	Fluoreno	0.0017	mg/L
7	188.10	93717	93208	9.979	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	45560	45252	10.008	Fenantreno	0.0181	mg/L
9	178.05	10379	8766	10.065	Antraceno	0.0040	mg/L
10	202.05	56352	51354	11.394	Fluoranteno	0.0215	mg/L
11	202.05	78614	67879	11.687	Pireno	0.0290	mg/L
12	228.05	110958	68228	13.736	Benzo(a)antraceno	0.0488	mg/L
13	228.05	169598	81359	13.807	Criseno	0.0700	mg/L
14	252.05	502375	176911	16.176	Benzo(b)fluoranteno	0.2392	mg/L
15	252.05	144563	72597	16.236	Benzo(k)fluoranteno	0.0454	mg/L
16	252.05	302298	139765	16.951	Benzo(a)pireno	0.1030	mg/L
17	264.10	94408	43643	17.096	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	263022	105248	19.727	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1048	mg/L
19	278.05	39896	14979	19.805	Dibenz(a,h)antraceno	0.0151	mg/L
20	276.05	396980	144896	20.377	Benzo(g,h,i)perileno	0.1254	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

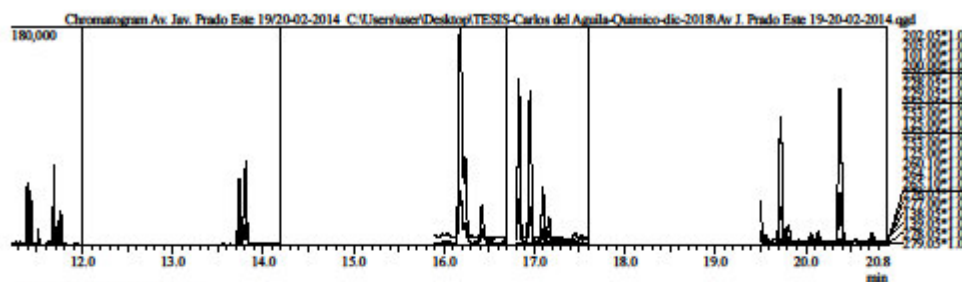
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av. Jav. Prado Este 19/20-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Av J. Prado Este 19-20-02-2014.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2014\SET-01\SIM-PAHs\140915-RX15.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO\140915.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

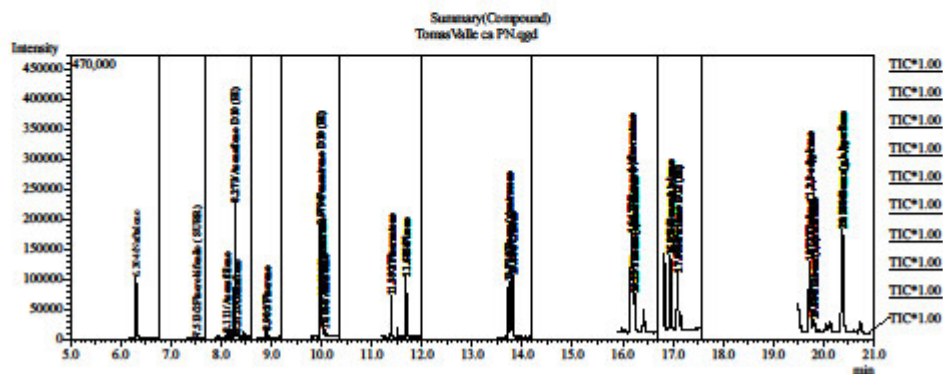
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc.Unit
1	128.05	30485	26062	6.304	Naftaleno	0.0082	mg/L
2	172.05	951	733	7.510	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0004	mg/L
3	152.05	6540	6253	8.111	Acenafileno	0.0020	mg/L
4	164.10	74351	74381	8.273	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	730	819	8.310	Acenafeno	0.0004	mg/L
6	166.05	5008	4619	8.906	Fluoreno	0.0022	mg/L
7	188.10	101108	101902	9.980	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	51345	51975	10.006	Fenantreno	0.0184	mg/L
9	178.05	11495	9903	10.066	Antraceno	0.0039	mg/L
10	202.05	55210	51746	11.393	Fluoranteno	0.0185	mg/L
11	202.05	75620	66313	11.687	Pireno	0.0247	mg/L
12	228.05	87279	54987	13.735	Benzo(a)antraceno	0.0294	mg/L
13	228.05	143112	68847	13.807	Criseno	0.0480	mg/L
14	252.05	510000	182076	16.177	Benzo(b)fluoranteno	0.1771	mg/L
15	252.05	144087	71480	16.236	Benzo(k)fluoranteno	0.0449	mg/L
16	252.05	268122	124903	16.953	Benzo(a)pireno	0.0928	mg/L
17	264.10	100455	48372	17.096	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	257229	104613	19.727	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1194	mg/L
19	278.05	41453	15426	19.809	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0172	mg/L
20	276.05	348777	128765	20.379	Benzo(g,h,i)perileno	0.1513	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

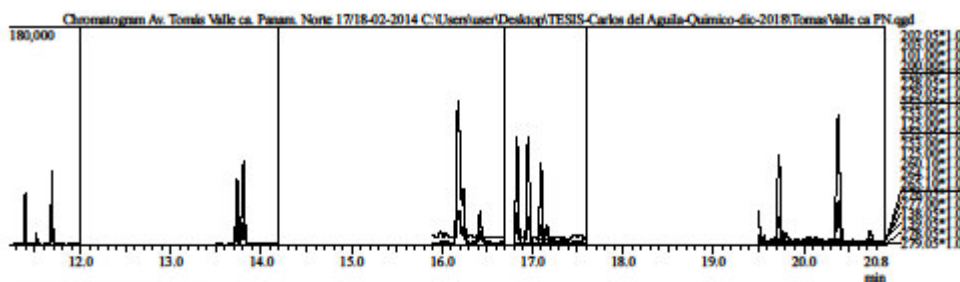
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av. Tomas Valle ca. Panam. Norte 17/18-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\TomasValle ca PN.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2014\SET-01\SIM-PAHs140915-RX15.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO 140915.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

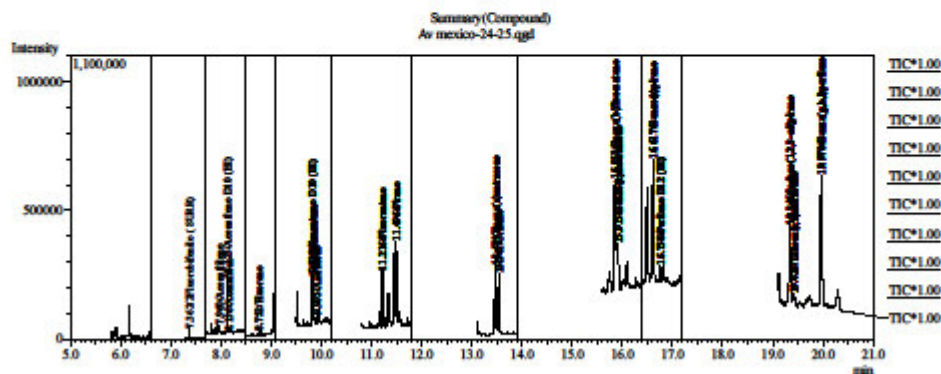
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc.Unit
1	128.05	94791	79881	6.304	Naftaleno	0.0193	mg/L
2	172.05	405	286	7.513	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0001	mg/L
3	152.05	6157	5951	8.111	Acenafileno	0.0014	mg/L
4	164.10	98919	97118	8.273	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	1855	1639	8.312	Acenafeno	0.0007	mg/L
6	166.05	6974	6501	8.905	Fluoreno	0.0023	mg/L
7	188.10	142045	136201	9.979	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	47237	47046	10.006	Fenantreno	0.0121	mg/L
9	178.05	9064	8157	10.066	Antraceno	0.0022	mg/L
10	202.05	47474	43148	11.392	Fluoranteno	0.0113	mg/L
11	202.05	71546	61126	11.685	Pireno	0.0166	mg/L
12	228.05	85274	54093	13.735	Benzo(a)antraceno	0.0205	mg/L
13	228.05	147318	69220	13.808	Criseno	0.0352	mg/L
14	252.05	337617	117591	16.177	Benzo(b)fluoranteno	0.0835	mg/L
15	252.05	87110	45616	16.237	Benzo(k)fluoranteno	0.0190	mg/L
16	252.05	189898	88309	16.953	Benzo(a)pireno	0.0460	mg/L
17	264.10	143525	66959	17.096	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	180215	73635	19.727	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0585	mg/L
19	278.05	25468	9707	19.808	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0074	mg/L
20	276.05	292885	106133	20.380	Benzo(g,h,i)perileno	0.0889	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

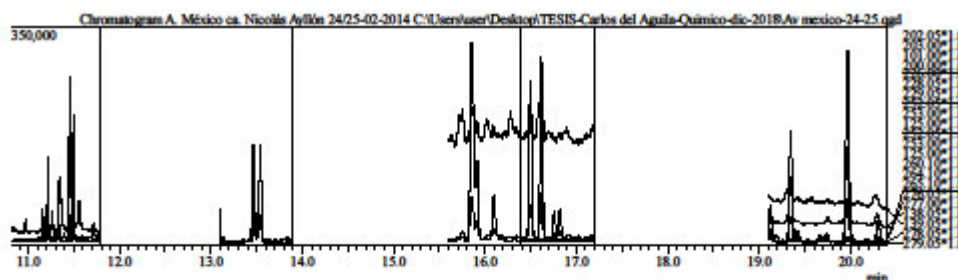
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : A. México ca. Nicolás Ayllón 24/25-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 2
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\Users\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Químico-dic-2018\Av mexico-24-25.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\MAR-01\SDM-PAHs141110-RX11.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO_150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

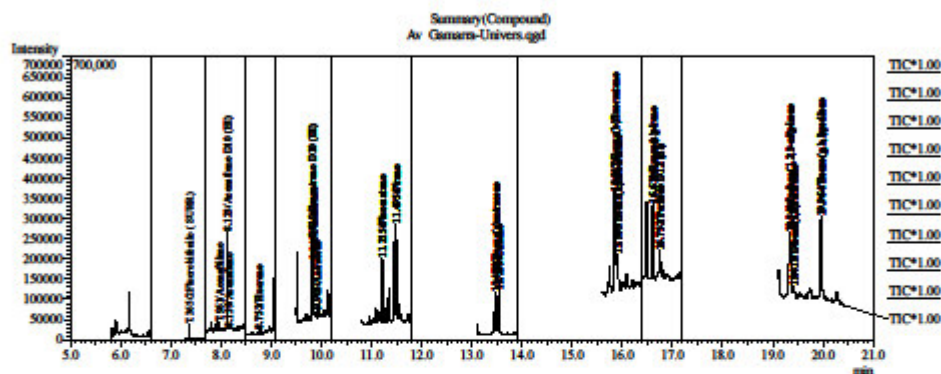
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc.Unit
1	128.05	—	—	—	Naftaleno	N.D. (Ref)	mg/L
2	172.05	542	507	7.362	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0002	mg/L
3	152.05	25853	21770	7.960	Acenafileno	0.0069	mg/L
4	164.10	99250	103667	8.123	Acenafileno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	1957	2730	8.156	Acenafileno	0.0008	mg/L
6	166.05	10627	8370	8.752	Fluoreno	0.0039	mg/L
7	188.10	142788	149305	9.818	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	121245	121653	9.846	Fenantreno	0.0358	mg/L
9	178.05	30494	27357	9.905	Antraceno	0.0082	mg/L
10	202.05	133984	134761	11.216	Fluoranteno	0.0373	mg/L
11	202.05	223745	203637	11.496	Pireno	0.0601	mg/L
12	228.05	206763	134141	13.471	Benzo(a)antraceno	0.0803	mg/L
13	228.05	318418	157278	13.541	Criseno	0.1214	mg/L
14	252.05	869720	317588	15.853	Benzo(b)fluoranteno	0.3360	mg/L
15	252.05	237729	127237	15.915	Benzo(k)fluoranteno	0.0838	mg/L
16	252.05	616225	293189	16.617	Benzo(a)pireno	0.2343	mg/L
17	264.10	98591	47533	16.758	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	409785	179372	19.346	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1939	mg/L
19	278.05	46527	18986	19.426	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0203	mg/L
20	276.05	784865	305776	19.970	Benzo(g,h,i)perileno	0.3314	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

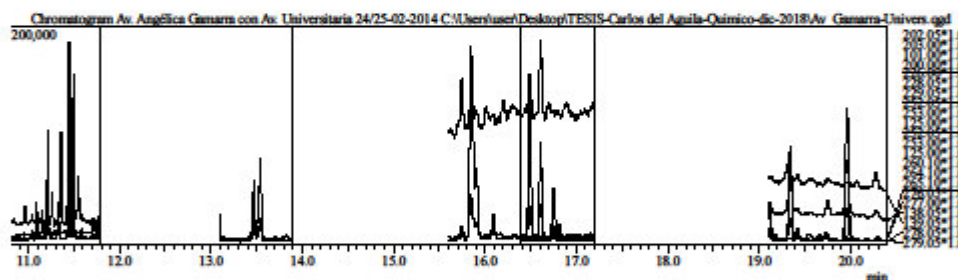
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av. Angelica Gamara con Av. Universitaria 24/25-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\Users\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Av. Gamara-Univers.egg
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\MAR-01\SIM-PAHs141110-RX15.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO 150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

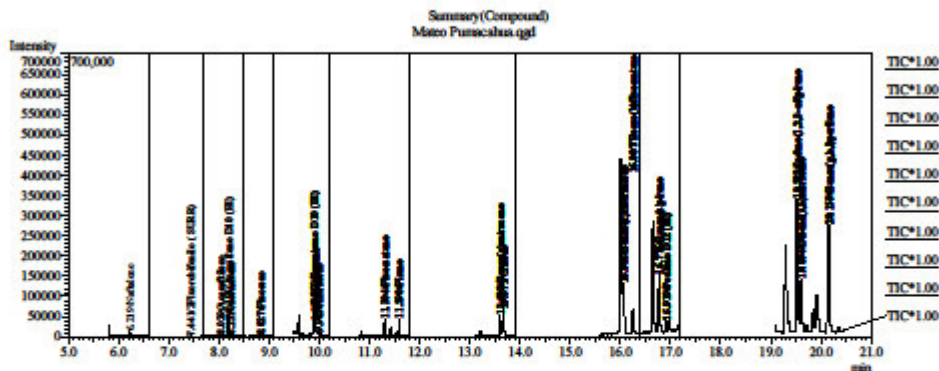
ID#	m/z	Area	Height	R. Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	—	—	—	Naftaleno	N.D.(Ref)	mg/L
2	172.05	551	455	7.365	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0002	mg/L
3	152.05	16061	14125	7.961	Acenafileno	0.0041	mg/L
4	164.10	104891	108287	8.123	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	5405	3815	8.159	Acenafeno	0.0022	mg/L
6	166.05	9917	5592	8.752	Fluoreno	0.0035	mg/L
7	188.10	146252	152556	9.819	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	86704	92515	9.846	Fenantreno	0.0250	mg/L
9	178.05	18188	17139	9.905	Antraceno	0.0048	mg/L
10	202.05	102904	98873	11.215	Fluoranteno	0.0279	mg/L
11	202.05	157929	149422	11.495	Pyreno	0.0414	mg/L
12	228.05	89007	55872	13.470	Benzo(a)antraceno	0.0338	mg/L
13	228.05	156022	74988	13.539	Criseno	0.0581	mg/L
14	252.05	471160	176693	15.847	Benzo(b)fluoranteno	0.1777	mg/L
15	252.05	120527	64935	15.909	Benzo(k)fluoranteno	0.0417	mg/L
16	252.05	184854	89327	16.610	Benzo(a)pireno	0.0690	mg/L
17	264.10	100388	46648	16.752	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	214127	85570	19.340	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0995	mg/L
19	278.05	27741	11103	19.419	Dibenz(a,h)antraceno	0.0119	mg/L
20	276.05	319590	121928	19.964	Benzo(g,h,i)perileno	0.1325	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

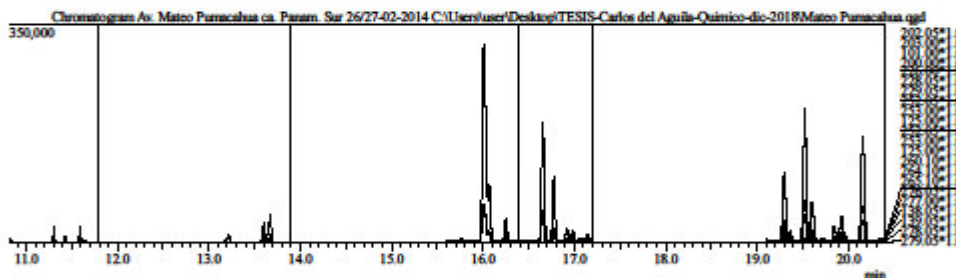
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Ar. Mateo Pumacahua ca. Panam. Sur 26/27-02-2014
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\Users\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Mateo Pumacahua.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2014\DIC-01\SDM-PAHs\141110-RXIS.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO 141104.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

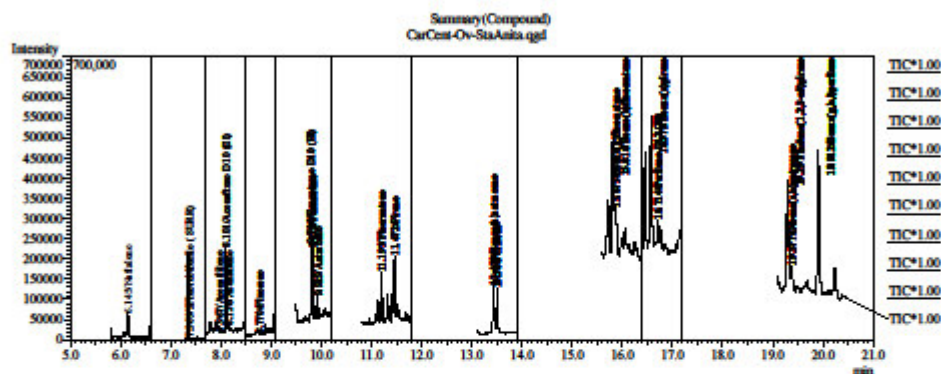
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	14916	8782	6.219	Nafaleno	0.0061	mg/L
2	172.05	519	389	7.441	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0004	mg/L
3	152.05	3477	1823	8.029	Acenafileno	0.0016	mg/L
4	164.10	50265	25450	8.193	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	175	355	8.231	Acenafeno	0.0001	mg/L
6	166.05	3431	1436	8.827	Fluoreno	0.0023	mg/L
7	188.10	72404	52532	9.899	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	33572	22837	9.925	Fenantreno	0.0172	mg/L
9	178.05	6911	4293	9.985	Antraceno	0.0034	mg/L
10	202.05	30600	27058	11.304	Fluoranteno	0.0152	mg/L
11	202.05	31998	26428	11.590	Pireno	0.0152	mg/L
12	228.05	50932	31845	13.602	Benzo(a)antraceno	0.0313	mg/L
13	228.05	97690	44742	13.671	Criseno	0.0587	mg/L
14	252.05	847381	316757	16.007	Benzo(b)fluoranteno	0.5600	mg/L
15	252.05	168045	92172	16.068	Benzo(k)fluoranteno	0.1279	mg/L
16	252.05	221545	105866	16.776	Benzo(a)pireno	0.1762	mg/L
17	264.10	39762	20783	16.919	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	510692	212827	19.523	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.5328	mg/L
19	278.05	168415	65149	19.604	Dibenzo(a,h)antraceno	0.1625	mg/L
20	276.05	445636	168915	20.159	Benzo(g,h,i)perileno	0.4155	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

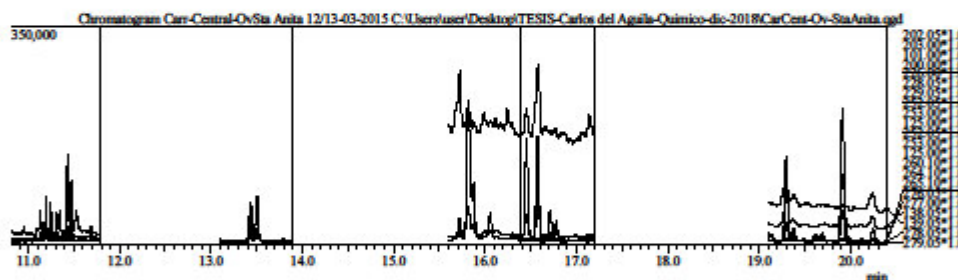
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Carr-Central-Ov-Sta Anita 12/13-03-2015
 Sample ID : PAH
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 11
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Carr-Cent-Ov-Sta Anita.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\ABR-01\SEM-PAHs\150406-R3X3.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO 150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

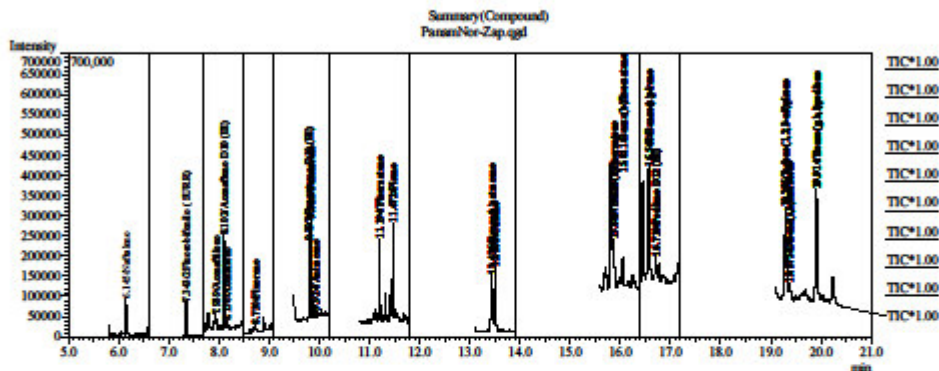
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	65449	49910	6.145	Naftaleno	0.0159	mg/L
2	172.05	150	131	7.369	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0001	mg/L
3	152.05	542	1714	7.967	Acenafileno	0.0002	mg/L
4	164.10	91310	89768	8.101	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	12344	11186	8.156	Acenafeno	0.0057	mg/L
6	166.05	251	425	8.770	Fluoreno	0.0001	mg/L
7	188.10	143298	140933	9.798	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	118284	116460	9.825	Fenantreno	0.0348	mg/L
9	178.05	8795	4083	9.929	Antraceno	0.0024	mg/L
10	202.05	69648	70329	11.195	Fluoranteno	0.0193	mg/L
11	202.05	108858	96589	11.472	Pireno	0.0291	mg/L
12	228.05	99964	63638	13.438	Benzo(a)antraceno	0.0387	mg/L
13	228.05	147702	73508	13.508	Criseno	0.0561	mg/L
14	252.05	612268	222798	15.816	Benzo(b)fluoranteno	0.2357	mg/L
15	252.05	162501	88454	15.875	Benzo(k)fluoranteno	0.0520	mg/L
16	252.05	363754	164828	16.573	Benzo(a)pireno	0.1255	mg/L
17	264.10	108636	48660	16.714	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	366380	137505	19.297	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1573	mg/L
19	278.05	50845	20242	19.377	Dibenz(a,h)antraceno	0.0201	mg/L
20	276.05	541703	213191	19.912	Benzo(g,h,i)perileno	0.2076	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

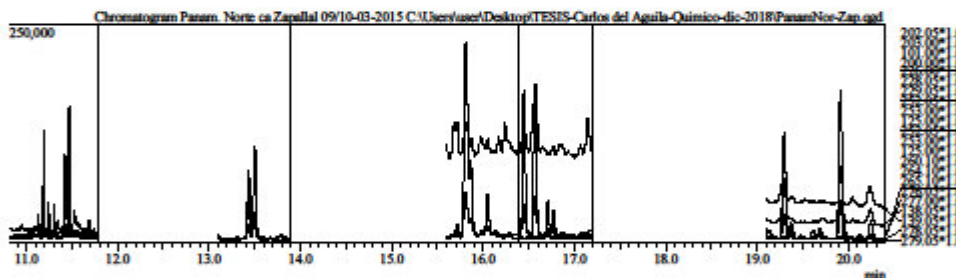
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Panam. Norte ca Zapallal 09/10-03-2015
 Sample ID : PAH
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 10
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\Users\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\PanamNorte-Zap.gcd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\ABR-01\SEM-PAHs150406-R303.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\AUTO_150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

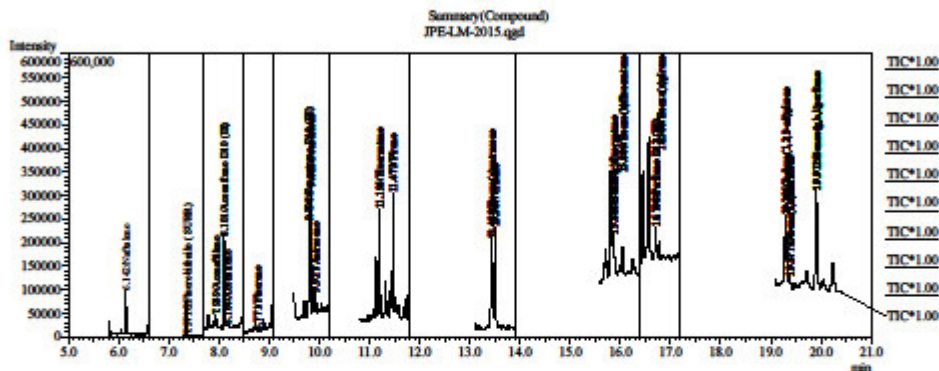
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	82302	71907	6.145	Naftaleno	0.0199	mg/L
2	172.05	805	636	7.343	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0003	mg/L
3	152.05	26629	23719	7.939	Acenafileno	0.0077	mg/L
4	164.10	91578	101438	8.102	Acenafiteno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	21433	13982	8.156	Acenafiteno	0.0099	mg/L
6	166.05	9818	8338	8.730	Fluoreno	0.0039	mg/L
7	188.10	135320	145620	9.797	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	171508	175858	9.825	Fenantreno	0.0534	mg/L
9	178.05	4218	3412	9.924	Antraceno	0.0012	mg/L
10	202.05	121469	121914	11.194	Fluoranteno	0.0356	mg/L
11	202.05	164890	150053	11.472	Pyreno	0.0467	mg/L
12	228.05	131282	80744	13.436	Benzo(a)antraceno	0.0538	mg/L
13	228.05	225923	106440	13.505	Criseno	0.0909	mg/L
14	252.05	634942	222750	15.811	Benzo(b)fluoranteno	0.2588	mg/L
15	252.05	162105	88268	15.869	Benzo(k)fluoranteno	0.0616	mg/L
16	252.05	380994	166072	16.568	Benzo(a)pireno	0.1561	mg/L
17	264.10	91518	42966	16.710	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	326572	121260	19.295	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1664	mg/L
19	278.05	42701	17221	19.375	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0201	mg/L
20	276.05	432019	168807	19.914	Benzo(g,h,i)perileno	0.1965	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

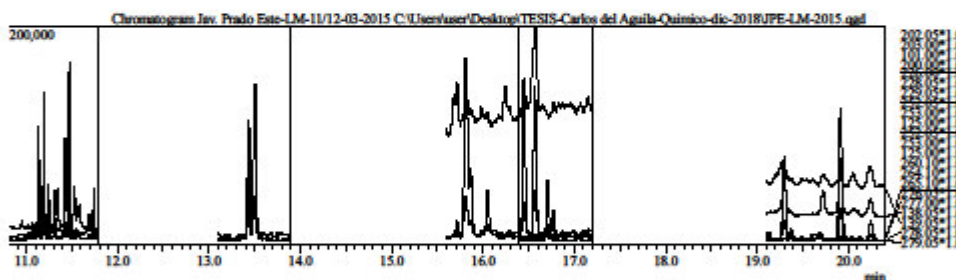
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Jav. Prado Este-LM-11/12-03-2015
 Sample ID : PAH
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 12
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\JPE-LM-2015.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\ABR-01\SIM-PAHs150406-R3X3.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System\Tune1\AUTO_150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

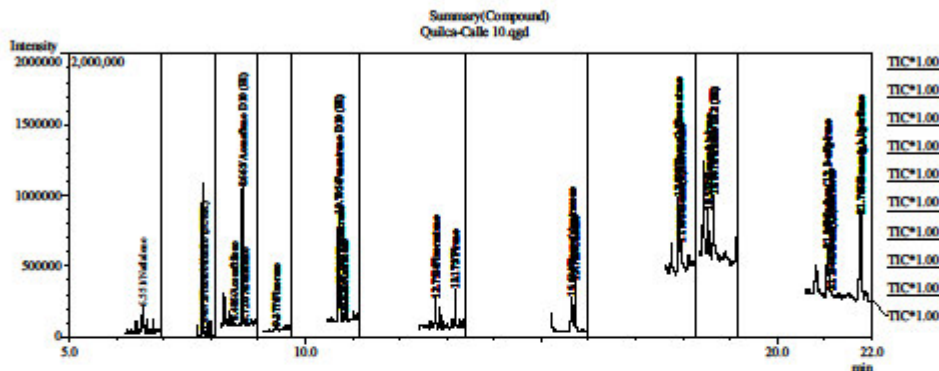
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	95429	74358	6.142	Naftaleno	0.0218	mg/L
2	172.05	31	53	7.371	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0000	mg/L
3	152.05	23103	19837	7.939	Acenafileno	0.0063	mg/L
4	164.10	96737	84889	8.101	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	1697	2328	8.164	Acenafeno	0.0007	mg/L
6	166.05	241	409	8.771	Fluoreno	0.0001	mg/L
7	188.10	144728	138668	9.798	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	204807	188487	9.826	Fenantreno	0.0596	mg/L
9	178.05	10548	8093	9.927	Antraceno	0.0028	mg/L
10	202.05	141787	134497	11.195	Fluoranteno	0.0389	mg/L
11	202.05	179430	161007	11.473	Pireno	0.0475	mg/L
12	228.05	176206	109667	13.438	Benzo(a)antraceno	0.0675	mg/L
13	228.05	310575	142077	13.507	Criseno	0.1168	mg/L
14	252.05	447437	163727	15.809	Benzo(b)fluoranteno	0.1705	mg/L
15	252.05	122328	62725	15.868	Benzo(k)fluoranteno	0.0382	mg/L
16	252.05	314312	138516	16.569	Benzo(a)pireno	0.1059	mg/L
17	264.10	111311	52176	16.708	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	200788	76489	19.296	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0841	mg/L
19	278.05	25341	10309	19.377	Dibenz(a,h)antraceno	0.0098	mg/L
20	276.05	321599	121806	19.912	Benzo(g,h,i)perileno	0.1203	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

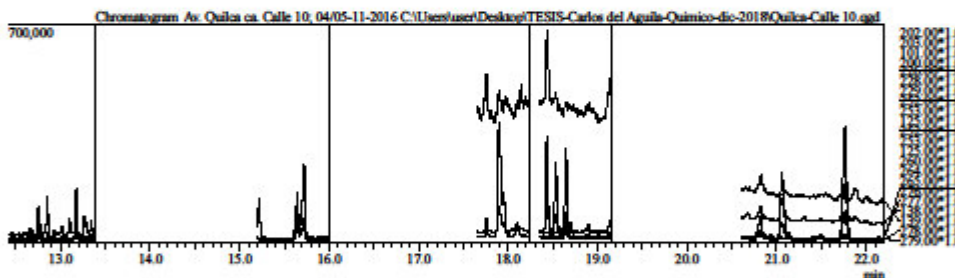
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av: Quilca ca. Calle 10; 04/05-11-2016
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 7
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Quilca-Calle 10.qgd
 Method File : C:\LECTURAS\Roe-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB3-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMs\olution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 12 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

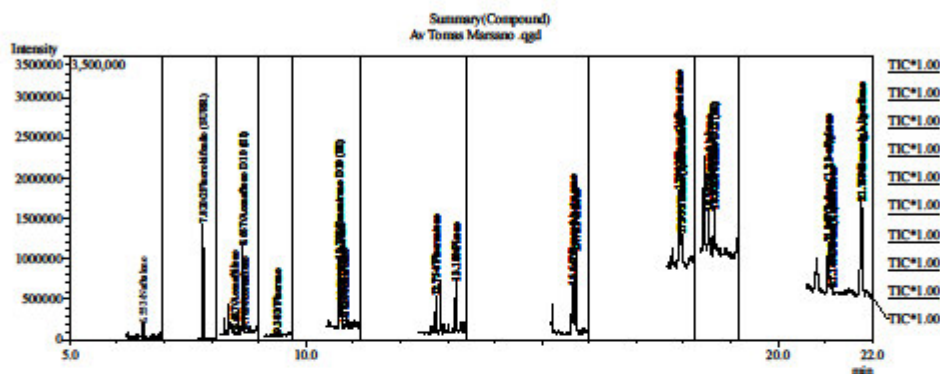
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc Unit
1	128.00	227544	158800	6.551	Nafaleno	0.0104	mg/L
2	172.00	36426	26960	7.846	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0029	mg/L
3	152.00	29197	23156	8.486	Acenafileno	0.0015	mg/L
4	164.00	467945	420378	8.665	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	27323	12601	8.720	Acenafeno	0.0021	mg/L
6	166.00	22247	13500	9.377	Fluoreno	0.0016	mg/L
7	188.00	711317	553019	10.705	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	250430	195142	10.740	Fenantreno	0.0137	mg/L
9	178.00	49946	35868	10.818	Antraceno	0.0041	mg/L
10	202.00	159690	107220	12.753	Fluoranteno	0.0090	mg/L
11	202.00	258479	167493	13.175	Pireno	0.0140	mg/L
12	228.00	267182	153868	15.644	Benzo(a)antraceno	0.0151	mg/L
13	228.00	578907	243081	15.720	Criseno	0.0310	mg/L
14	252.00	879570	369219	17.899	Benzo(b)fluoranteno	0.0466	mg/L
15	252.00	261566	141520	17.953	Benzo(k)fluoranteno	0.0160	mg/L
16	252.00	428229	233823	18.532	Benzo(a)pireno	0.0355	mg/L
17	264.00	541838	279851	18.647	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	609041	215042	21.060	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0494	mg/L
19	278.00	63252	19471	21.134	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0046	mg/L
20	276.00	1134515	364550	21.766	Benzo(g,h,i)perileno	0.0808	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

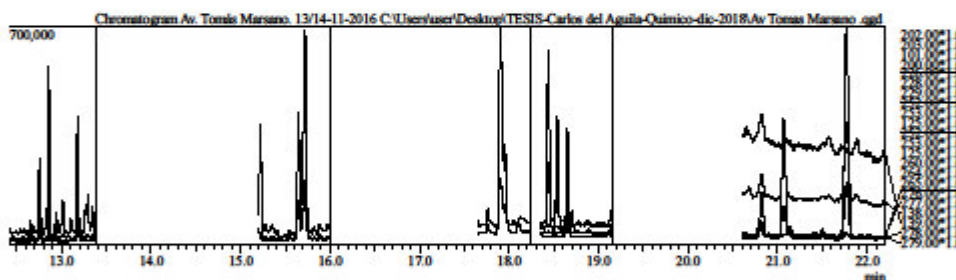
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Ar. Tomas Marsano. 13/14-11-2016
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 10
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2016\Ar. Tomas Marsano .agd
 Method File : C:\LECTURAS\Roe-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB3-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 12 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

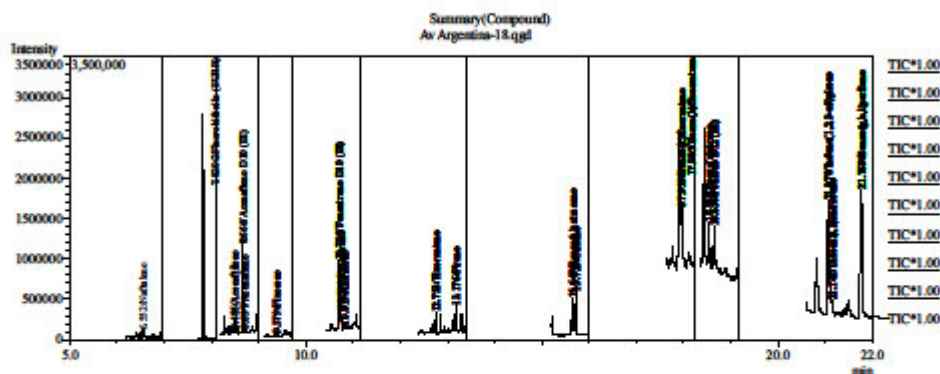
ID#	m/z	Area	Height	R. Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.00	183311	140262	6.553	Nafaleno	0.0075	mg/L
2	172.00	1616	1366	7.820	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0001	mg/L
3	152.00	39832	33391	8.487	Acenafileno	0.0018	mg/L
4	164.00	527923	453804	8.667	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	37132	23103	8.703	Acenafeno	0.0025	mg/L
6	166.00	22123	16428	9.383	Fluoreno	0.0014	mg/L
7	188.00	773182	610225	10.708	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	340343	246856	10.741	Fenantreno	0.0171	mg/L
9	178.00	58927	43394	10.820	Antraceno	0.0045	mg/L
10	202.00	401539	268820	12.754	Fluoranteno	0.0208	mg/L
11	202.00	645329	397418	13.180	Pireno	0.0321	mg/L
12	228.00	741347	409486	15.647	Benzo(a)antraceno	0.0387	mg/L
13	228.00	1600413	675337	15.721	Criseno	0.0788	mg/L
14	252.00	1702438	675811	17.902	Benzo(b)fluoranteno	0.0830	mg/L
15	252.00	487762	284358	17.955	Benzo(k)fluoranteno	0.0277	mg/L
16	252.00	693996	373029	18.537	Benzo(a)pireno	0.0536	mg/L
17	264.00	582387	333266	18.652	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	1091856	383005	21.067	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0823	mg/L
19	278.00	104639	32455	21.140	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0071	mg/L
20	276.00	2211762	716580	21.769	Benzo(g,h,i)perileno	0.1465	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

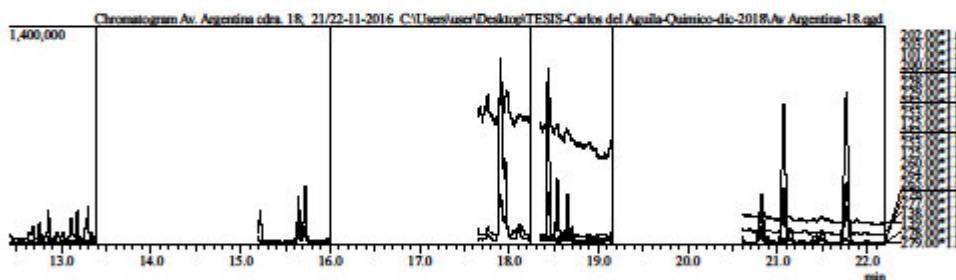
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av. Argentina cdra. 18; 21/22-11-2016
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 8
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Av. Argentina-18.qgd
 Method File : C:\LECTURAS\Roa-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB3-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 12 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

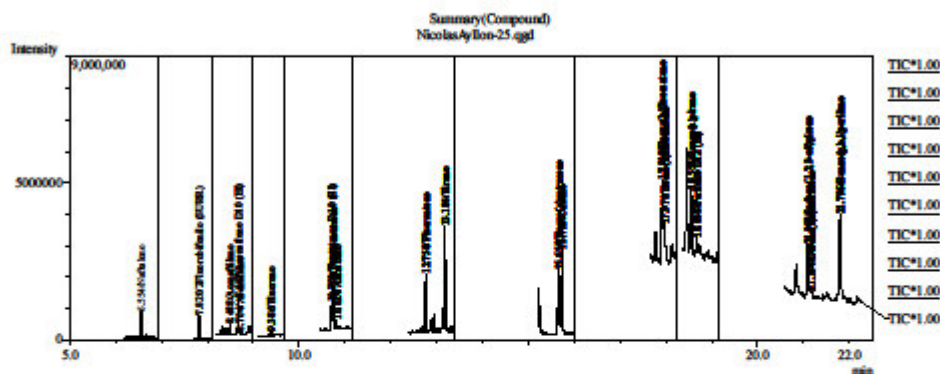
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.00	115069	77425	6.552	Nafaleno	0.0051	mg/L
2	172.00	2937	2465	7.820	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0002	mg/L
3	152.00	32129	25954	8.486	Acenaftileno	0.0016	mg/L
4	164.00	483615	426401	8.666	Acenafteno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	40669	20111	8.697	Acenafteno	0.0030	mg/L
6	166.00	17928	11015	9.379	Fluoreno	0.0012	mg/L
7	188.00	752006	569697	10.705	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	241502	183985	10.740	Fenantreno	0.0125	mg/L
9	178.00	44336	31008	10.819	Antraceno	0.0034	mg/L
10	202.00	203711	136036	12.753	Fluoranteno	0.0108	mg/L
11	202.00	324652	207510	13.176	Pireno	0.0166	mg/L
12	228.00	489635	294499	15.647	Benzo(a)antraceno	0.0263	mg/L
13	228.00	784086	364015	15.723	Criseno	0.0397	mg/L
14	252.00	3004028	1165472	17.905	Benzo(b)fluoranteno	0.1505	mg/L
15	252.00	937520	516853	17.955	Benzo(k)fluoranteno	0.0559	mg/L
16	252.00	757609	392800	18.539	Benzo(a)pireno	0.0614	mg/L
17	264.00	554961	297870	18.654	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	2563997	881470	21.070	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.2029	mg/L
19	278.00	275733	85227	21.142	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0196	mg/L
20	276.00	3037925	965950	21.769	Benzo(g,h,i)perileno	0.2112	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

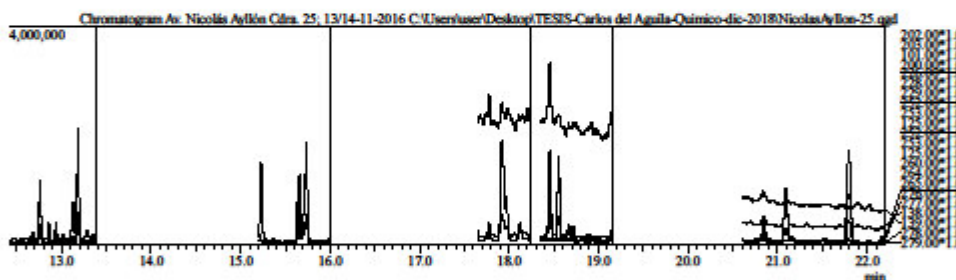
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Ar. Nicolas Ayllon Cdra. 25; 13/14-11-2016
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 13
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\Nicolas Ayllon-25.qgd
 Method File : C:\LECTURAS\Roe-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB3-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 12 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

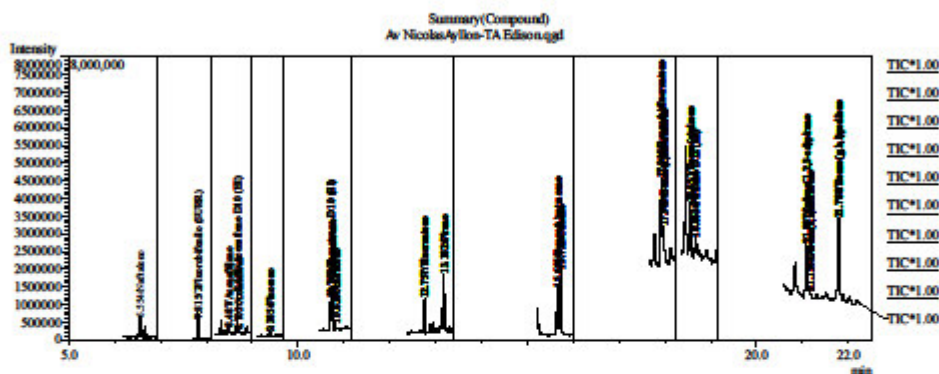
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.00	876538	689467	6.554	Naftaleno	0.0334	mg/L
2	172.00	2137	1545	7.820	2Fluorobifenilo (SURRE)	0.0001	mg/L
3	152.00	280902	242300	8.488	Acenafileno	0.0122	mg/L
4	164.00	563775	479825	8.667	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	44519	27723	8.704	Acenafeno	0.0028	mg/L
6	166.00	131832	74725	9.386	Fluoreno	0.0077	mg/L
7	188.00	809098	612261	10.709	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	1424557	1072665	10.745	Fenantreno	0.0684	mg/L
9	178.00	319326	228468	10.824	Antraceno	0.0231	mg/L
10	202.00	1698289	1163650	12.758	Fluoranteno	0.0839	mg/L
11	202.00	3250171	2092205	13.184	Pireno	0.1544	mg/L
12	228.00	2144293	1257562	15.658	Benzo(a)antraceno	0.1069	mg/L
13	228.00	3864699	1833144	15.733	Criseno	0.1818	mg/L
14	252.00	4694108	1835922	17.918	Benzo(b)fluoranteno	0.2186	mg/L
15	252.00	1338586	806120	17.970	Benzo(k)fluoranteno	0.0799	mg/L
16	252.00	2819643	1515845	18.555	Benzo(a)pireno	0.2286	mg/L
17	264.00	554268	295601	18.668	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	2683234	991186	21.093	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.2126	mg/L
19	278.00	305396	90493	21.164	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0217	mg/L
20	276.00	5218851	1690043	21.796	Benzo(g,h,i)perileno	0.3632	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

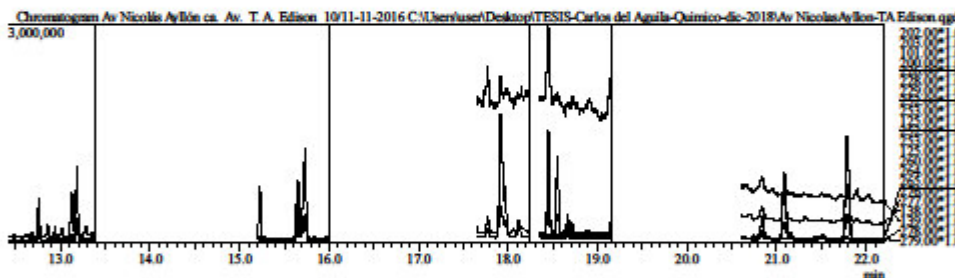
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Av Nicolas Ayllon ca. Av. T. A. Edison 10/11-11-2016
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 15
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2016\Av Nicolas Ayllon-TA Edison.qgd
 Method File : C:\LECTURAS\Roa-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB3-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 12 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

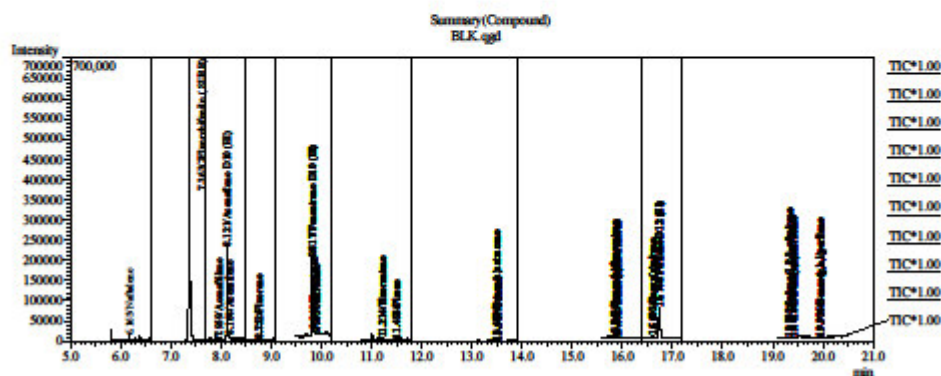
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.00	617690	476419	6.554	Naftaleno	0.0226	mg/L
2	172.00	1178	1293	7.815	2Fluorobifenilo (SURR)	0.0001	mg/L
3	152.00	173770	148633	8.487	Acenafileno	0.0072	mg/L
4	164.00	587827	519184	8.668	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	39074	19967	8.703	Acenafeno	0.0024	mg/L
6	166.00	79274	51362	9.385	Fluoreno	0.0044	mg/L
7	188.00	852412	621361	10.707	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	963379	700775	10.744	Fenantreno	0.0439	mg/L
9	178.00	192809	140164	10.824	Antraceno	0.0132	mg/L
10	202.00	906173	596552	12.757	Fluoranteno	0.0425	mg/L
11	202.00	1645752	1032693	13.182	Pireno	0.0742	mg/L
12	228.00	1436781	834344	15.655	Benzo(a)antraceno	0.0680	mg/L
13	228.00	2886553	1264336	15.732	Criseno	0.1289	mg/L
14	252.00	4214637	1682342	17.916	Benzo(b)fluoranteno	0.1863	mg/L
15	252.00	1178160	697767	17.969	Benzo(k)fluoranteno	0.0664	mg/L
16	252.00	2104924	1100925	18.551	Benzo(a)pireno	0.1612	mg/L
17	264.00	586720	311348	18.663	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	2600328	925574	21.087	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1946	mg/L
19	278.00	286247	88674	21.156	Dibenz(a,h)antraceno	0.0192	mg/L
20	276.00	4303745	1416317	21.788	Benzo(g,h,i)perileno	0.2830	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

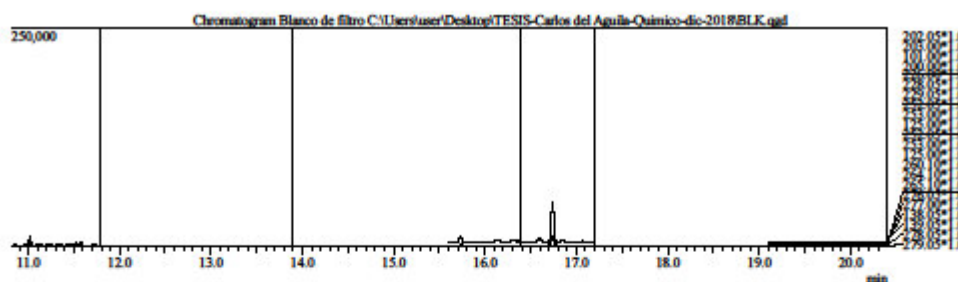
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Blanco de filtro
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 1.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\BLK.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2015\MAR-01\SDM-PAHs141110-RX15.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System\Tune1\AUTO 150313.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc.Unit
1	128.05	10611	7361	6.165	Nafaleno	0.0021	mg/L
2	172.05	1206432	1081181	7.363	2Fluorobifenilo (SURR)	0.3820	mg/L
3	152.05	1125	1073	7.959	Acenafileno	0.0003	mg/L
4	164.10	112559	102721	8.121	Acenafieno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	1222	1036	8.164	Acenafieno	0.0005	mg/L
6	166.05	1307	1097	8.752	Fluoreno	0.0004	mg/L
7	188.10	151636	144802	9.817	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	8683	6794	9.846	Fenantreno	0.0024	mg/L
9	178.05	948	802	9.903	Antraceno	0.0002	mg/L
10	202.05	2626	2284	11.214	Fluoranteno	0.0007	mg/L
11	202.05	2620	1947	11.493	Pireno	0.0007	mg/L
12	228.05	439	232	13.483	Benzo(a)antraceno	0.0002	mg/L
13	228.05	657	207	13.517	Criseno	0.0002	mg/L
14	252.05	438	183	15.843	Benzo(b)fluoranteno	0.0002	mg/L
15	252.05	169	86	15.892	Benzo(k)fluoranteno	0.0001	mg/L
16	252.05	1621	751	16.603	Benzo(a)pireno	0.0005	mg/L
17	264.10	114897	50256	16.740	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	231	145	19.332	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0001	mg/L
19	278.05	453	157	19.410	Dibenzo(a,h)antraceno	0.0002	mg/L
20	276.05	125	163	19.936	Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

Sample Information

[illegible]

Chromatogram Estándar Control-1 PAH 0.1mg/L C:\Users\user\Desktop\STD001.qcd

250,000

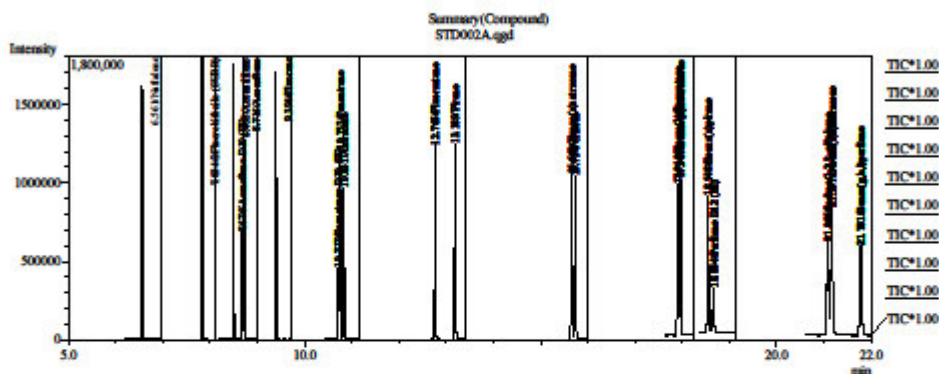
11.0 12.0 13.0 14.0 15.0 16.0 17.0 18.0 19.0 20.0 min

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
Método de referencia: EPA 8270D
Analista: CDL / ABL

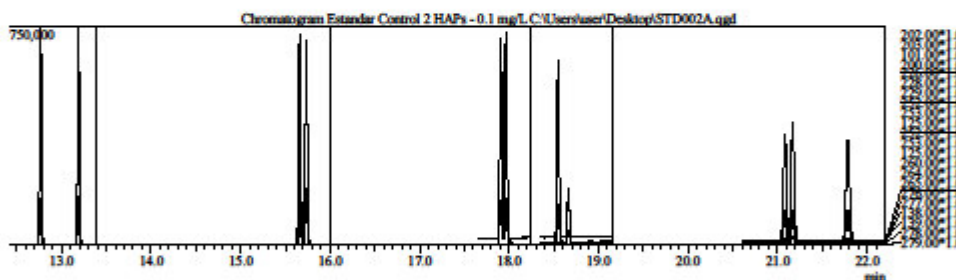
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 2
 Sample Name : Estándar Control 2 HAPs - 0.1 mg/L
 Sample ID : PAHs
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 2.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\STD002A.qgd
 Method File : C:\LECTURAS\Roe-PAHs\2017\ENE-01\SIM-PAHs-DB5-161215.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System1\TUN170103.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 22



Quantitative Result Table

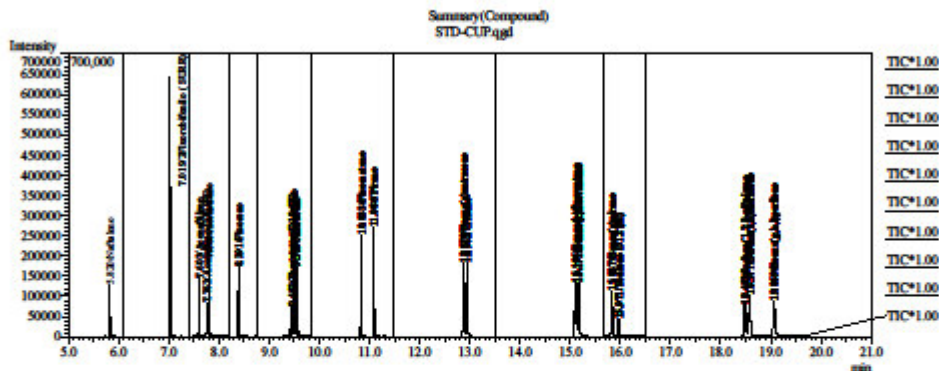
ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.00	1502057	1312492	6.561	Nafaleno	0.0993	mg/L
2	172.00	4495579	4478524	7.834	2Fluorobifenilo (SURR)	0.5106	mg/L
3	152.00	1439524	1316287	8.495	Acenafileno	0.1084	mg/L
4	164.00	324708	292314	8.676	Acenafeno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.00	912667	801764	8.716	Acenafeno	0.1010	mg/L
6	166.00	959970	843061	9.394	Fluoreno	0.0969	mg/L
7	188.00	466940	355492	10.717	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.00	1186720	902372	10.753	Fenantreno	0.0987	mg/L
9	178.00	890754	717392	10.831	Antraceno	0.1116	mg/L
10	202.00	1170997	794174	12.765	Fluoranteno	0.1002	mg/L
11	202.00	1213239	781844	13.189	Pireno	0.0999	mg/L
12	228.00	1182865	723494	15.660	Benzo(a)antraceno	0.1022	mg/L
13	228.00	1165585	701052	15.734	Criseno	0.0950	mg/L
14	252.00	1247467	703024	17.910	Benzo(b)fluoranteno	0.1007	mg/L
15	252.00	1212392	717913	17.964	Benzo(k)fluoranteno	0.1098	mg/L
16	252.00	965441	588597	18.548	Benzo(a)pireno	0.1189	mg/L
17	264.00	365039	192214	18.664	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.00	966979	381237	21.085	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1163	mg/L
19	278.00	987721	397367	21.167	Dibenz(a,h)antraceno	0.1066	mg/L
20	276.00	1028335	350588	21.781	Benzo(g,h,i)perileno	0.1087	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

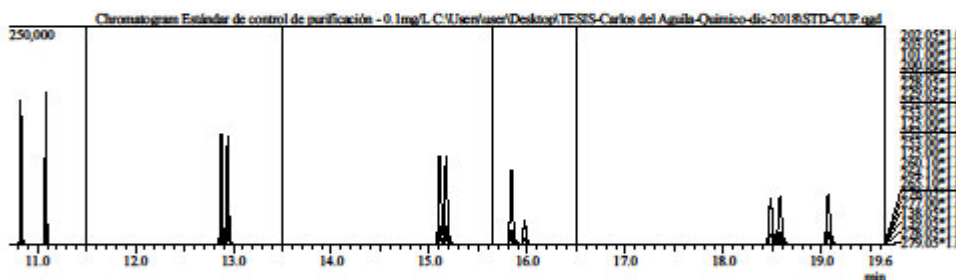
PAHs Report

Sample Information

Analyzed by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Estándar de control de purificación - 0.1mg/L
 Sample ID : Purificación con Sílica Gel
 IS Amount : [1]=0.05, [2]=0.05, [3]=0.05
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 1
 Injection Volume : 1.00
 Data File : C:\User\user\Desktop\TESIS-Carlos del Aguila-Quimico-dic-2018\STD-CUP.qgd
 Method File : D:\Lecturas\RES-PAHs\2014\FEB-01\SDM-PAHs\140120-ZB5MS.qgm
 Tuning File : C:\GCMSolution\System\Tune\1\AUTO 140129.qgt



Detalle con los fragmentos por pico desde el minuto 11 hasta el minuto 21



Quantitative Result Table

ID#	m/z	Area	Height	R.Time	Name	Conc.	Conc. Unit
1	128.05	135441	104640	5.820	Naftaleno	0.0682	mg/L
2	172.05	402236	386637	7.019	2Fluorobifenilo (SURR)	0.3764	mg/L
3	152.05	116147	108480	7.603	Acenaftileno	0.0768	mg/L
4	164.10	36918	34970	7.762	Acenafteno D10 (EI)	0.0500	mg/L
5	153.05	71553	72236	7.800	Acenafteno	0.0797	mg/L
6	166.05	89211	85137	8.391	Fluoreno	0.0822	mg/L
7	188.10	54782	55514	9.452	Fenantreno D10 (EI)	0.0500	mg/L
8	178.05	135997	136382	9.480	Fenantreno	0.0900	mg/L
9	178.05	139962	131834	9.539	Antraceno	0.0922	mg/L
10	202.05	168338	166116	10.833	Fluoranteno	0.0968	mg/L
11	202.05	175865	174056	11.086	Pireno	0.1002	mg/L
12	228.05	190971	126091	12.878	Benzo(a)antraceno	0.1004	mg/L
13	228.05	195543	123886	12.942	Criseno	0.1048	mg/L
14	252.05	198053	102464	15.106	Benzo(b)fluoranteno	0.1084	mg/L
15	252.05	209744	101418	15.171	Benzo(k)fluoranteno	0.1129	mg/L
16	252.05	184629	84838	15.837	Benzo(a)pireno	0.1074	mg/L
17	264.10	58911	27198	15.971	Perileno D12 (EI)	0.0500	mg/L
18	276.05	133278	54447	18.482	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0964	mg/L
19	278.05	137621	55385	18.577	Dibenz(a,h)antraceno	0.0984	mg/L
20	276.05	149046	58718	19.069	Benzo(g,h,i)perileno	0.0971	mg/L

Equipo: GC/MS - Shimadzu QP2010
 Método de referencia: EPA 8270D
 Analista: CDL / ABL

Tabla 14 A

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en el estándar de control 1

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Estándar #1 para la comparación de los análisis de las muestras respecto a los criterios del método EPA 8270D: Tiempos de retención relativos y abundancias relativas.

Analito	Número de E.I. Asignado	Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	RRT+ 0,06	RRT - 0,06	Iones seleccionados (m/z)	Abundancia relativa (%)
Fenantreno D10 (EI)	2	9.981	1.0000	1.0600	0.9400	188 / 94 / 80	100 / 16 / 15
Fluoranteno	2	11.359	1.1381	1.1981	1.0781	202 / 200 / 101	100 / 20 / 19
Pireno	2	11.688	1.1710	1.2310	1.1110	202 / 101 / 200	100 / 22 / 20
Benzo(a)antraceno	2	13.737	1.3763	1.4363	1.3163	228 / 226 / 229	100 / 25 / 19
Criseno	2	13.810	1.3836	1.4436	1.3236	228 / 226 / 229	100 / 27 / 19
Benzo(b)fluoranteno	2	16.173	1.6204	1.6804	1.5604	252 / 253 / 125	100 / 21 / 17
Benzo(k)fluoranteno	3	16.237	0.9496	1.0096	0.8896	252 / 253 / 125	100 / 20 / 20
Benzo(a)pireno	3	16.954	0.9915	1.0515	0.9315	252 / 253 / 125	100 / 20 / 18
Perileno D12 (EI)	3	17.099	1.0000	1.0600	0.9400	264 / 260 / 265	100 / 24 / 21
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19.727	1.1537	1.2137	1.0937	276 / 138 / 277	100 / 34 / 23
Dibenz(a,h)antraceno	3	19.815	1.1588	1.2188	1.0988	278 / 139 / 276	100 / 28 / 26
Benzo(g,h,i)perileno	3	20.382	1.1920	1.2520	1.1320	276 / 138 / 277	100 / 35 / 23

Tabla 14 B

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en el estándar de control 2

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Estándar para la comparación de los análisis de las muestras respecto a los criterios del método EPA 8270D: Tiempos de retención relativos y abundancias relativas.

Analito	Número de E.I. Asignado	Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	RRT+ 0,06	RRT - 0,06	Iones seleccionados (m/z)	Abundancia relativa (%)
Fenantreno D10 (EI)	2	10.717	1.0000	1.0600	0.9400	188 / 94 / 80	100 / 16 / 15
Fluoranteno	2	12.765	1.1911	1.2511	1.1311	202 / 200 / 101	100 / 20 / 19
Pireno	2	13.189	1.2307	1.2907	1.1707	202 / 101 / 200	100 / 22 / 20
Benzo(a)antraceno	2	15.660	1.4612	1.5212	1.4012	228 / 226 / 229	100 / 25 / 19
Criseno	2	15.734	1.4681	1.5281	1.4081	228 / 226 / 229	100 / 27 / 19
Benzo(b)fluoranteno	2	17.91	1.6712	1.7312	1.6112	252 / 253 / 125	100 / 21 / 17
Benzo(k)fluoranteno	3	17.964	0.9625	1.0225	0.9025	252 / 253 / 125	100 / 20 / 20
Benzo(a)pireno	3	18.548	0.9938	1.0538	0.9338	252 / 253 / 125	100 / 20 / 18
Perileno D12 (EI)	3	18.664	1.0000	1.0600	0.9400	264 / 260 / 265	100 / 24 / 21
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.085	1.1297	1.1897	1.0697	276 / 138 / 277	100 / 34 / 23
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.167	1.1341	1.1941	1.0741	278 / 139 / 276	100 / 28 / 26
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.781	1.1670	1.2270	1.1070	276 / 138 / 277	100 / 35 / 23

Tabla 14 C

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Carretera central Km 2,5 ATE 20/21 de Febrero 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre $\pm 0,06$)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,979	1.0000	NA	188 / 80 / 94	100 / 20 / 10	Cumple
Fluoranteno	2	11,394	1.1418	cumple	202 / 200 / 101	100 / 20 / 19	Cumple
Pireno	2	11,687	1.1712	cumple	202 / 101 / 200	100 / 24 / 20	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,736	1.3765	cumple	228 / 226 / 229	100 / 75 / 21	Falla para el ion 226
Criseno	2	13,807	1.3836	cumple	228 / 226 / 229	100 / 29 / 20	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	16,176	1.6210	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 18	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	16,236	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 17	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,951	0.9915	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 18	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	17,096	1.0000	NA	264 / 265 / 260	100 / 21 / 21	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,727	1.1539	cumple	276 / 138 / 277	100 / 30 / 25	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,806	1.1585	cumple	278 / 139 / 276	100 / 25 / 32	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	20,377	1.1919	cumple	276 / 138 / 277	100 / 31 / 25	Cumple

Tabla 14 D

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Av. Javier Prado Este; 19/20 Febrero 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT_{std} (intervalo entre $\pm 0,06$)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9.980	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 22 / 21	Cumple
Fluoranteno	2	11.393	1.1416	cumple	202 / 101 / 200	100 / 21 / 19	Cumple
Pireno	2	11.687	1.1710	cumple	202 / 101 / 200	100 / 26 / 20	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13.735	1.3763	cumple	228 / 226 / 229	100 / 62 / 21	falla para el ion 226
Criseno	2	13.807	1.3835	cumple	228 / 226 / 229	100 / 29 / 20	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	16.177	1.6209	cumple	252 / 253 / 125	100 / 24 / 19	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	16.236	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 18	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16.953	0.9916	cumple	252 / 253 / 125	100 / 23 / 16	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	17.096	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 21	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19.727	1.1539	cumple	276 / 138 / 277	100 / 29 / 24	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19.809	1.1587	cumple	278 / 139 / 276	100 / 25 / 34	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	20.379	1.1920	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 25	Cumple

Tabla 14 E

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Tomas Valle cerca de la Panamericana Norte; 17/18 de Febrero del 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9.979	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 22 / 18	Cumple
Fluoranteno	2	11.392	1.1416	cumple	----	----	No se reporta
Pireno	2	11.685	1.1710	cumple	202 / 101 / 200	100 / 24 / 21	cumple
Benzo(a)antraceno	2	13.735	1.3764	cumple	228 / 226 / 229	100 / 68 / 21	falla para el ion 226
Criseno	2	13.808	1.3837	cumple	228 / 226 / 229	100 / 29 / 20	cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	16.177	1.6211	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 20	cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	16.237	0.9498	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 20	cumple
Benzo(a)pireno	3	16.953	0.9916	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 17	cumple
Perileno D12 (EI)	3	17.096	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 21	cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19.727	1.1539	cumple	276 / 138 / 277	100 / 29 / 26	cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19.808	1.1586	cumple	----	----	No se reporta
Benzo(g,h,i)perileno	3	20.381	1.1922	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 26	cumple

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Tabla 14 F

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av México, La Victoria; 24/25 Febrero 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,818	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 23 / 17	Cumple
Fluoranteno	2	11,216	1.1424	cumple	202 / 200 / 101	100 / 28 / 17	Cumple
Pireno	2	11,496	1.1709	cumple	202 / 101 / 200	100 / 26 / 22	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,471	1.3721	cumple	228 / 226 / 229	57 / 100 / 11	falla para el ion 226
Criseno	2	13,541	1.3792	cumple	228 / 226 / 229	100 / 30 / 18	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	15,853	1.6147	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 15	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	15,915	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 20 / 22	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,617	0.9916	cumple	252 / 253 / 125	100 / 26 / 15	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,758	1.0000	NA	264 / 265 / 260	100 / 19 / 24	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,346	1.1544	cumple	276 / 138 / 277	100 / 35 / 23	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,427	1.1593	cumple	278 / 139 / 276	100 / 55 / 45	trazas
Benzo(g,h,i)perileno	3	19,970	1.1917	cumple	276 / 138 / 277	100 / 38 / 22	Cumple

Tabla 14 G

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av. A. Gamarra con Av. Universitaria 24/25 Febrero 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre $\pm 0,06$)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,819	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 17 / 17	Cumple
Fluoranteno	2	11,215	1.1422	cumple	202 / 101 / 200	100 / 30 / 22	Cumple
Pireno	2	11,495	1.1707	cumple	202 / 101 / 200	100 / 22 / 18	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,470	1.3718	cumple	228 / 226 / 229	100 / 89 / 15	falla para el ion 226
Criseno	2	13,539	1.3789	cumple	228 / 226 / 229	100 / 29 / 15	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	15,847	1.6139	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 15	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	15,909	0.9497	cumple	252 / 125 / 253	100 / 26 / 20	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,610	0.9915	cumple	252 / 253 / 125	100 / 33 / 47	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,752	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 20	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,340	1.1545	cumple	276 / 138 / 277	100 / 39 / 23	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,419	1.1592	cumple	278 / 139 / 276	100 / 8 / 42	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	19,964	1.1917	cumple	276 / 138 / 277	100 / 39 / 23	Cumple

Tabla 14 H

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Av Mateo Pumacahua cerca de Panaman. Sur ; 26/27 de Febrero del 2014							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,899	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 19 / 19	Cumple
Fluoranteno	2	11,305	1.1420	cumple	202 / 200 / 101	100 / 21 / 17	Cumple
Pireno	2	11,591	1.1709	cumple	202 / 200 / 101	100 / 21 / 20	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,602	1.3741	cumple	228 / 226 / 229	100 / 49 / 19	falla para el ion 226
Criseno	2	13,671	1.3810	cumple	228 / 226 / 229	100 / 28 / 19	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	16,007	1.6170	cumple	252 / 253 / 125	100 / 19 / 18	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	16,068	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 19 / 16	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,776	0.9915	cumple	252 / 253 / 125	100 / 19 / 19	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,919	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 26 / 21	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,523	1.1539	cumple	276 / 138 / 277	100 / 31 / 21	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,604	1.1587	cumple	278 / 139 / 276	100 / 24 / 29	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	20,159	1.1915	cumple	276 / 138 / 277	100 / 34 / 21	Cumple

Tabla 14 I

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Carretera Central despues del ovalo de Sta. Anita ; 12/13 de Marzo del 2015							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,798	1.0000	NA	188 / 80 / 94	100 / 18 / 18	Cumple
Fluoranteno	2	11,195	1.1426	cumple	202 / 101 / 200	100 / 29 / 19	Cumple
Pireno	2	11,472	1.1709	cumple	202 / 101 / 200	100 / 22 / 24	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,439	1.3716	cumple	228 / 226 / 229	100 / 89 / 13	falla para el ion 226
Criseno	2	13,508	1.3786	cumple	228 / 226 / 229	100 / 24 / 20	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	15,816	1.6142	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 10	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	15,875	0.9498	cumple	252 / 253 / 125	100 / 17 / 11	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,573	0.9916	cumple	252 / 253 / 125	100 / 32 / 41	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,714	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 20	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,297	1.1545	cumple	276 / 138 / 277	100 / 36 / 22	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,377	1.1593	cumple	278 / 139 / 276	100 / 44 / 58	falla para el ion 276
Benzo(g,h,i)perileno	3	19,912	1.1913	cumple	276 / 138 / 277	100 / 36 / 22	Cumple

Tabla 14 J

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Panamericana norte, Puente Piedra, cerca de la entrada a Zapallal; 09/10-marzo 2015							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,797	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 19 / 15	Cumple
Fluoranteno	2	11,194	1.1426	cumple	202 / 101 / 200	100 / 24 / 21	Cumple
Pireno	2	11,472	1.1710	cumple	202 / 101 / 200	100 / 25 / 22	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,436	1.3714	cumple	228 / 226 / 229	100 / 70 / 17	falla para el ion 226
Criseno	2	13,505	1.3785	cumple	228 / 226 / 229	100 / 30 / 17	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	15,811	1.6139	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 16	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	15,869	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 26 / 21	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,568	0.9915	cumple	252 / 253 / 125	100 / 43 / 30	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,710	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 20	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,295	1.1547	cumple	276 / 138 / 277	100 / 38 / 22	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,375	1.1595	cumple	278 / 139 / 276	100 / 55 / 48	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	19,914	1.1917	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 22	Cumple

Tabla 14 K

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Av. Javier Prado con Av. La molina 11/12-marzo 2015							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	9,799	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 20 / 19	Cumple
Fluoranteno	2	11,195	1.1425	cumple	202 / 101 / 200	100 / 24 / 20	Cumple
Pireno	2	11,473	1.1708	cumple	202 / 101 / 200	100 / 27 / 24	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	13,438	1.3714	cumple	228 / 226 / 229	100 / 49 / 17	Falla para el ion 226
Criseno	2	13,507	1.3784	cumple	228 / 226 / 229	100 / 28 / 18	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	15,809	1.6133	cumple	252 / 253 / 125	100 / 21 / 15	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	15,868	0.9497	cumple	252 / 253 / 125	100 / 20 / 26	Cumple
Benzo(a)pireno	3	16,569	0.9917	cumple	252 / 253 / 125	100 / 32 / 26	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	16,708	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 20	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	19,296	1.1549	cumple	276 / 138 / 277	100 / 37 / 23	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	19,377	1.1597	cumple	278 / 139 / 276	ND	---
Benzo(g,h,i)perileno	3	19,912	1.1918	cumple	276 / 138 / 277	100 / 39 / 23	Cumple

Tabla 14 L

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Av. Quilca cerca de calle 10, Callao, 04/05 de Noviembre del 2016							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	10.705	1.0000	NA	188 / 94 /80	100 / 17 / 16	cumple
Fluoranteno	2	12.753	1.1913	cumple	202 / 101 / 200	100 / 64 / 20	falla para el ion 101
Pireno	2	13.175	1.2307	cumple	202 / 200 / 101	100 / 19 / 18	cumple
Benzo(a)antraceno	2	15.644	1.4614	cumple	228 / 226 / 229	100 / 20 / 18	cumple
Criseno	2	15.720	1.4685	cumple	228 / 226 / 229	100 / 27 / 20	cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	17.899	1.6720	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 22	cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	17.953	0.9628	cumple	252 / 125 / 253	100 / 45 / 26	cumple
Benzo(a)pireno	3	18.532	0.9938	cumple	252 / 125 / 253	100 / 26 / 22	cumple
Perileno D12 (EI)	3	18.647	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 22 / 22	cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.06	1.1294	cumple	276 / 138 / 277	100 / 28 / 24	cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.134	1.1334	cumple	278 / 139 / 279	100 / 37 / 29	cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.766	1.1673	cumple	276 / 138 / 277	100 / 31 / 24	cumple

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Tabla 14 M

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av. Tomás Marsano, surquillo. 13/14 Noviembre 2016							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	10.701	1.0000	NA	188 / 80 / 94	100 / 23 / 17	cumple
Fluoranteno	2	12.754	1.1919	cumple	202 / 101 / 200	100 / 41 / 19	cumple
Pireno	2	13.18	1.2317	cumple	202 / 101 / 200	100 / 23 / 20	cumple
Benzo(a)antraceno	2	15.647	1.4622	cumple	228 / 226 / 229	100 / 32 / 20	cumple
Criseno	2	15.721	1.4691	cumple	228 / 226 / 229	100 / 28 / 19	cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	17.902	1.6729	cumple	252 / 125 / 253	100 / 24 / 22	cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	17.955	0.9626	cumple	252 / 125 / 253	100 / 40 / 25	cumple
Benzo(a)pireno	3	18.537	0.9938	cumple	252 / 125 / 253	100 / 26 / 20	cumple
Perileno D12 (EI)	3	18.652	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 24 / 21	cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.067	1.1295	cumple	276 / 138 / 277	100 / 34 / 24	cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.14	1.1334	cumple	278 / 276 / 139	100 / 33 / 15	cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.769	1.1671	cumple	276 / 138 / 277	100 / 36 / 24	cumple

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Tabla 15 N

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av. Argentina cuadra 18. 21/22 Noviembre 2016							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	10.705	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 21 / 11	Cumple
Fluoranteno	2	12.753	1.1913	cumple	202 / 101 / 200	100 / 28 / 18	Cumple
Pireno	2	13.176	1.2308	cumple	202 / 200 / 101	100 / 19 / 12	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	15.647	1.4617	cumple	228 / 226 / 229	100 / 20 / 19	Cumple
Criseno	2	15.723	1.4688	cumple	228 / 226 / 229	100 / 28 / 18	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	17.905	1.6726	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 21	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	17.955	0.9625	cumple	252 / 253 / 125	100 / 24 / 19	Cumple
Benzo(a)pireno	3	18.539	0.9938	cumple	252 / 253 / 125	100 / 23 / 4	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	18.654	1.0000	NA	264 / 260 / 265	100 / 22 / 22	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.07	1.1295	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 24	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.142	1.1334	cumple	278 / 276 / 139	100 / 30 / 18	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.769	1.1670	cumple	276 / 138 / 277	100 / 33 / 24	Cumple

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Tabla 14 Ñ

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av. Nicolas Ayllon cuadra 25, ATE. 2016							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	10.709	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 20 / 19	Cumple
Fluoranteno	2	12.758	1.1913	cumple	202 / 101 / 200	100 / 23 / 18	Cumple
Pireno	2	13.184	1.2311	cumple	202 / 200 / 101	100 / 18 / 13	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	15.658	1.4621	cumple	228 / 229 / 226	100 / 19 / 14	Cumple
Criseño	2	15.733	1.4691	cumple	228 / 226 / 229	100 / 29 / 17	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	17.918	1.6732	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 21	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	17.97	0.9626	cumple	252 / 253 / 125	100 / 23 / 16	Cumple
Benzo(a)pireno	3	18.555	0.9939	cumple	252 / 253 / 125	100 / 27 / 22	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	18.668	1.0000	NA	264 / 265 / 260	100 / 53 / 23	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.093	1.1299	cumple	276 / 138 / 277	100 / 36 / 24	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.164	1.1337	cumple	278 / 276 / 139	100 / 32 / 29	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.796	1.1676	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 24	Cumple

Tabla 14 O

$$TRR = \frac{Tr \text{ del analito}}{Tr \text{ del E.I.}}$$

Cálculo de RRT e intensidades relativas de los iones seleccionados para cada analito en la muestra

Av. Nicolas Ayllon cerca de la Av. T. A. Edison, ATE. 10/11 Noviembre 2016							
Analito	Número de E.I. Asignado	Evaluación de los tiempos de retención relativos			Evaluación de las intensidades de los iones		
		Tiempo de retención (Tr)	Tiempo de retención relativo (RRT)	Comparación con respecto al RRT _{std} (intervalo entre ± 0,06)	Iones (m/z)	Intensidad relativa de iones (%)	Condición
Fenantreno D10 (EI)	2	10.707	1.0000	NA	188 / 94 / 80	100 / 19 / 19	Cumple
Fluoranteno	2	12.757	1.1915	cumple	202 / 101 / 200	100 / 25 / 18	Cumple
Pireno	2	13.182	1.2312	cumple	202 / 101 / 200	100 / 26 / 19	Cumple
Benzo(a)antraceno	2	15.655	1.4621	cumple	228 / 226 / 229	100 / 30 / 19	Cumple
Criseno	2	15.732	1.4693	cumple	228 / 226 / 229	100 / 28 / 17	Cumple
Benzo(b)fluoranteno	2	17.916	1.6733	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 21	Cumple
Benzo(k)fluoranteno	3	17.969	0.9628	cumple	252 / 253 / 125	100 / 22 / 6	Cumple
Benzo(a)pireno	3	18.551	0.9940	cumple	253 / 253 / 125	100 / 23 / 17	Cumple
Perileno D12 (EI)	3	18.663	1.0000	NA	264 / 265 / 260	100 / 29 / 22	Cumple
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3	21.087	1.1299	cumple	276 / 138 / 277	100 / 35 / 23	Cumple
Dibenz(a,h)antraceno	3	21.156	1.1336	cumple	278 / 276 / 139	100 / 34 / 21	Cumple
Benzo(g,h,i)perileno	3	21.788	1.1674	cumple	276 / 138 / 277	100 / 32 / 23	Cumple

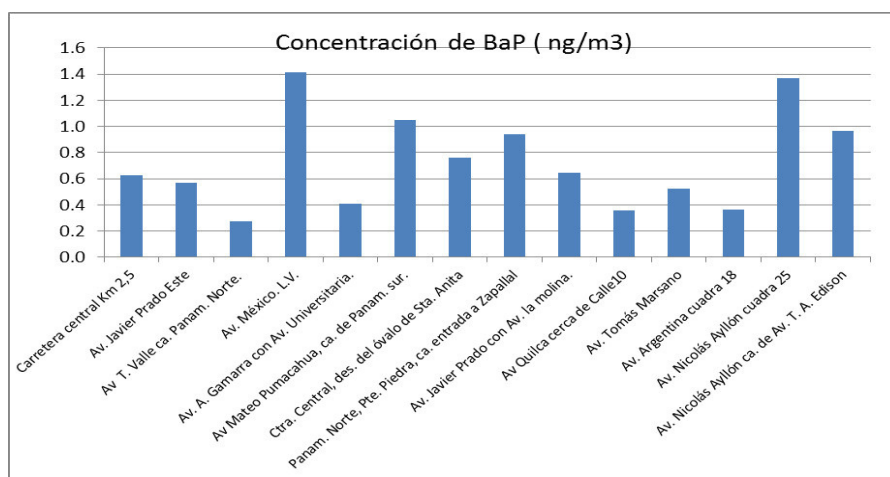
12. DISCUSION DE RESULTADOS.

1. En la mayoría de los puntos de muestreo se ha encontrado cantidades detectables de ciertos hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) asociados al material particulado PM10, por ejemplo Criseno, Benzo(b)Fluoranteno y Benzo(a)pireno este último está presente en todos los sitios muestreados y en algunos de ellos supera 1 ng/m^3 .
2. Las relativamente bajas concentraciones de HAPs encontradas en el presente trabajo (total de HAPs desde 2.2 hasta 12.5 ng/m^3) si lo comparamos con ciudades como México que va desde 8.1 hasta 910 ng/m^3 , Región del Río de la Plata en Argentina, desde 3.7 hasta 117 ng/m^3 , considerando que estos países adolecen de similares problemas que Lima respecto a la contaminación del aire, puede deberse a varios factores, por ejemplo que la concentración de HAPs sea efectivamente menor en Lima, que el muestreo no haya incluido el medio de captura más completo de filtro+espuma de poliuretano, las pérdidas por evaporación, etc.

Cabe mencionar, sin embargo, que los resultados obtenidos son similares a los encontrados por Caballero y Alvarado, en la localidad de Puente Aranda, Bogotá, Colombia, que van desde 0.026 ng/m^3 hasta 5.36 ng/m^3 (13) y Kavouras y cols. en Santiago de Chile, hasta 11.1 ng/m^3 en PM 2.5 (49).
3. Respecto al Benzo(a) pireno (BaP), el más nocivo de los HAPs, podemos decir, tomando como referencia la norma europea que establece el límite en 1 ng/m^3 , que las muestras de la Av. México en la Victoria con 1.4 ng/m^3 , la Av. Mateo Pumacahua en Villa el Salvador con 1.0 ng/m^3 y la Av. Nicolás Ayllón en ATE con 1.4 ng/m^3 son las muestras con valores iguales o superiores a dicho límite.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para BaP en todos los puntos de muestreo.

Figura 33



4. Las concentraciones más altas del total de HAPs del PM10 de los sitios muestreados en Lima fueron en la Av. Mateo Pumacahua, cerca a la Panamericana Sur en Villa el Salvador con 12.5 ng/m³; en la Av. México, La Victoria, con 8.9 ng/m³; en Av Nicolás Ayllón, ATE, con 8.6 ng/m³ y la Panamericana Norte, cerca a Zapallal con 6.5 ng/m³.
5. En la mayoría de puntos de muestreo no se observa una presencia significativa de Dibenz(a,h)antraceno. Esto puede tomarse como indicativo que el origen de los HAPs en la ciudad es el mismo.
6. Hay una clara tendencia del Benzo (b) Fluoranteno y del Benzo (g,h,i) perileno a ser los HAPs más abundantes y esto se mantiene así en varios años, sea en Lima Norte, Lima Sur, Lima Este o el Cercado.
7. Los cocientes de diagnóstico de los resultados obtenidos en el presente trabajo de ciertos HAPs característicos parece indicar que el origen de estos compuestos contaminantes del aire, como es lógico suponer, es la combustión de gasolina y diesel, es decir, el parque automotor. Nótese que el cociente $\text{Indeno}(1,2,3\text{-cd})\text{pireno} / [\text{Indeno}(1,2,3\text{-cd})\text{pireno} + \text{Benzo}(g,h,i)\text{perileno}]$ se halla entre 0.39 y 0.5 para la mayoría de los puntos de muestreo (véase tabla 10A y 10B) lo cual encaja bastante bien con el cociente para diesel de 0.38 a 0.64 (véase tabla 5). Así mismo, el cociente $\text{Benzo}(a)\text{pireno} / [\text{Benzo}(a)\text{pireno} + \text{Criseno}]$ oscila entre 0.57 y 0.73 lo cual es coherente con el cociente para diesel 0.5 y para gasolina 0.73 (véase tabla 5).
8. Es importante mencionar que el presente trabajo está concebido para ser una llamada de atención inicial sobre la presencia y el origen de un grupo específico de sustancias que degradan la calidad del aire: los HAPs del material particulado de ciertos puntos de la ciudad de Lima.

13. CONCLUSIONES.

1. A raíz de los resultados obtenidos se demuestra la presencia de HAPs en el material particulado menor a 10 μ m en el aire en ciertas zonas de la ciudad de Lima que se caracterizan por su alto tránsito vehicular.
2. Existe cierta preferencia entre los investigadores de este ámbito a calcular los llamados cocientes de diagnóstico que consiste en encontrar las proporciones relativas entre determinados HAPs para así proponer la o las posibles fuentes que generaron los HAPs encontrados. Cuando se calculan estos cocientes de diagnóstico con los datos obtenidos en el presente trabajo los resultados parecen indicar que los HAPs provienen de la combustión del diésel y la gasolina.
3. La presencia de Benzo(a)pireno, el más nocivo de los HAPs en las muestras analizadas, en algunos casos por encima de 1ng/m³, introduce un factor adicional a tener en cuenta para los monitoreos de calidad de aire en Lima y en otras ciudades que tengan en común alto tránsito vehicular, emisiones de la industria y actividades de quema de biomasa.

14. RECOMENDACIONES.

- 1.** Queda claro que el monitoreo del aire de Lima debe ampliarse para cubrir el análisis de compuestos semivolátiles como los HAPs, tanto en fase gaseosa como en material particulado (sistema de espuma o resina más filtro, más un limitador de Ozono) dadas sus propiedades tóxicas y a pesar de su baja concentración. Como se ha demostrado en el presente trabajo existe suficiente concentración de HAPs en el aire que respiramos como para ser detectados y cuantificados.
- 2.** Los estudios a largo plazo, que incluyen el monitoreo en verano e invierno, para observar el comportamiento de estas sustancias es algo común en otros países de la región y debería ser reproducido en nuestro país dado que es un asunto de salud pública.
- 3.** La presencia y concentración de HAPs en las capitales de provincia, en donde el parque automotor puede llegar a ser más antiguo que el de Lima, requiere también ser determinado y así obtener un inventario nacional de estos compuestos.
- 4.** Un paso adicional sería el monitoreo de Nitro-HAPs dado que estos compuestos son aun más nocivos que los propios HAPs.

15. BIBLIOGRAFÍA.

1. Agafonov G. L., Naydenova M., Vlasov P.A. and Warnatz, J. Detailed kinetic modeling of PAH growth and soot formation in shock tube, pyrolysis of Benzene and Ethylene. Semenov institute of chemical physics, Russian Academy of sciences, Moscow, Russia, 2007. pp 1- 4
2. Agilent Technologies. Setting up a SIM acquisition method for MS chemstation. A05042doc. U.S.A. pp 1- 4.
3. Aigner M., Slavinskaya N. A. Modeling of PAHs and Soot formation. Institute of combustion technology. German aerospace center (DLF). Stuttgart , Germany 2009. pp 2-8.
4. Albinet A., Leoz-Garziandia, Budzinski H., Villenave E., Jaffrezo J. L. Nitrated and Oxygenated derivatives of PAHs in the ambient air of two French alpine valleys, Part 1, Concentration, sources and gas/particle partitioning. Atmospheric Environment, 42 (2008) pp 43-64.
5. Albinet A., Leoz-Garziandia, Budzinski H., Villenave E., Jaffrezo J. L. Nitrated and Oxygenated derivatives of PAHs in the ambient air of two French alpine valleys, Part 2, Atmospheric Environment, 42, (2008) pp 55,56.
6. Álvarez Mugica V., Hernández S., Carreón B., Torres M. HAPs en la atmósfera de la ciudad de México. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México, 2001. Pág. 1-7.
7. American Society for Testing and Materials (ASTM). D6209-98 Method, Determination of Gaseous and particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in ambient air (collection on sorbent-backed filters with Gas chromatographic/Mass spectrometric analysis), Annual book of ASTM standards, volume 11.07, Atmospheric analysis, U.S.A, 2007. Pp 717-729.
8. Astoviza Malena J. Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes en aire de la zona de la cuenca del plata mediante muestreadores pasivos artificiales. Tesis doctoral, Facultad de ciencias naturales y museo. Universidad Nacional de la Plata, Argentina, 2013. pp 76-105, 115-117.
9. Barry E. F. and Grob L. R. Columns for Gas Chromatography, performance and selection. John Wiley and Sons. Inc, 2007, pp 94.
10. Bartok W., Sarofin A. F. Fossil fuel combustion: a source Book. Wiley, New York, 1991. pp 261 – 326.
11. Berko H. N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australia, Technical report N° 2. Department of Environmental Protection. Perth Australia, 2002, pp 5.

12. Bisetti F., Blanquart G., Mueller M. E., Pitsch H. On the formation of soot in turbulent nonpremixed flames. *Combustion and Flame*, 159, 2012.
13. Caballero Sandra N. y Alvarado Dayana. Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) contenidos en el material particulado respirable (PM10) en la localidad de Puente Aranda de Bogotá en la zona de alta actividad industrial y alto flujo vehicular. Universidad de la Salle, Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Bogotá DC, 2006. pp 68-154.
14. Canadian council of ministers of the environment. Canadian quality guidelines for protection of aquatic life, Polycyclic aromatic Hydrocarbons. Canada, 1999. pp 1-2.
15. Chagger H.K., Jones J.M., Pourkashanian M., Williams A. The formation of VOC, PAHs and Dioxins during incineration, *Trans Ichem*, Vol. 78, part B, pp 53 – 59.
16. Ciajolo A., D’Anna A., Barbella R., Bertoli C., Prati M.V. In cylinder study of Soot and PAHs formation-combustion cycle of D.I. Diesel engine burning Tetradecane. *International Symposium COMODIA 90*, 1990. 639 - 644.
17. Cohen Y., Yaffe D., Arey J. y Atkinson R. A multimedia analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Nitro-PAH transformation products. Department of chemical engineering, University of California, los Angeles. U.S.A. 2001, Pp 3.
18. Courter L.A, Musafia-Jecnic T., Fisher K., Bildfell R., Giovanini J., Pereira C., Baird W. M., “ Urban dust particulate matter alters PAH-induced carcinogenesis by inhibition of CYP1A1 and CYP1B1. *Toxicological sciences* 95(1), 2007 pp 63-73.
19. Defensoría del pueblo, Informe N° 116. Calidad del aire en Lima y su impacto en la salud y la vida de sus habitantes. Lima, Perú, pp 6 - 81.
20. Diario el Comercio.
 - a) Lima, Domingo 2 de Febrero del 2014.”Serán chatarreados cerca de 6 mil vehículos en 2014” .
 - b) Lima, Lunes 23 de Febrero del 2015. “Programa de chatarreo fue relanzado con retiro de 60 vehículos”.
21. El Badry N. Effect of household cooking methods and some food additives on PAH formation in Chicken meat. Department of food science and technology, faculty of agriculture. Al-Azhar university. Cairo-Egypt. *World applied sciences Journal* (9) 9, 2010, pp 963
22. Environmental Protection Agency. U.S. EPA. Priority Pollutants. sitio web: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>. Acceso en Octubre del 2014.

23. Environmental Protection Agency, U. S. EPA. The clean air act amendments of 1990. List of Hazardous air pollutants. sitio web, <http://epa.gov/airtoxics/orig189.htm>. Acceso en Octubre del 2014.
24. Environmental Protection Agency U.S. EPA. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust, U.S.A. Mayo 2002. pp 1- 6, 102.
25. Environmental Protection Agency U.S. EPA . A comprehensive analysis of Biodiesel impact on exhaust emissions, Draft technical report, section VI : Biodiesel effect on gaseous toxics. U.S.A. October 2002, 420-P-02-001. pp 85.
26. Environmental Protection Agency U.S. EPA. Compendium Method IO-2.1, Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume sampler. Compendium of methods for determination of Inorganic compounds in ambient air. Center for Environmental research information, office of research an development. US environmental protection agency, Cincinnati OH, U.S.A. Junio 1999. Pp 2.1-1 - 2.1-18.
27. Environmental Protection Agency U.S. EPA. Center for Environmental Research information office of research and development. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in ambient air using Gas Chromatography/Mass spectrometry GC/MS, second edition, Cincinnati, Ohio, January 1999, pp 13A-1 - 13A-78.
28. Environmental Protection Agency U.S. EPA. EPA 3510C method. Separatory funnel liquid-liquid Extraction. Revision 3, U.S.A. December 1996, pp 1-8.
29. Environmental Protection Agency U.S. EPA. EPA 8270D Method. Semivolatile Organic compounds by Gas chromatography / mass spectrometry. U.S.A. Revision 4, February 2001. pp 1-72.
30. Environmental Protection Agency U.S. EPA. US EPA Method 3630, Silica gel clean up. Revision 3. U.S.A. December 1996, pp 1-15.
31. European commission. Ambient air pollution by polycyclic aromatic Hydrocarbons, PAHs, Position Paper, annexes 31. Luxemburgo, 2001. Tablas 5 y 18.
32. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4 , pp 2028,2029.
33. Frenklach M. and Wang H., Aromatics growth beyond of first ring and the nucleation of soot particles. Fuel science program, department of material sciences and engineering. The Pennsylvania state university. U.S.A., 1997. pp 1509 - 1512.

34. Fu F., Tian B., Lin G., Chen Y., Zhang J. Chemical characterization and source identification of PAHs in aerosols originating from different sources. *Journal of the air and waste Management association*, Vol 60, 2010, pp 1312-1313.
35. Fulton G. K., Larsen S. B., McEwen C. N. *Gas Chromatography and mass spectrometry, a practical guide*. Academic press, U.S.A, 1996. 13 - 155.
36. Goos E. et al, *Proceedings of the European Combustion Meeting, Modeling of PAH formation in laminar premixed Benzene-Air-Flames*, Bélgica, 2005. 1- 4.
37. Goos E., Braun-Unkhoff M. and Frank P. Modeling of PAH formation in laminar premixed Benzene-air flames. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2005. Stuttgart, Germany, 2005. pp 38-40.
38. Gottlieb R. C., Braz R. F, Craveiro A. A., “Introducción a la espectrometría de masas de sustancias orgánicas”. Secretaria general de la organización de los estados americanos, programa regional de desarrollo científico y tecnológico, monografía 17. Washington DC, Segunda edición, U.S.A., 1983. pp 17-22.
39. Grob, L. R., Barry E. F. *Modern Practice of Gas Chromatography*. Fourth Edition, Wiley Interscience, 2004. pp 19 – 131.
40. Grob K. *Split and Splitless injection for Quantitative Gas Chromatography*, Fourth Edition, Wiley-VCH, 2001 pp 298-304.
41. Gu C. An investigation of precursors of combustion generated soot particles in premixed Ethylene flames based on laser induced fluorescence—7th annual CE-CERT-SJTU student Symposium, Shanghai, China, 2011. pp 12.
42. Han X., Naeher L. P. A review of traffic-related pollution exposure assessment studies in the developing World. *Environment International*, vol 32, 2006, pp107 - 115.
43. Hans-Joachim Hübschmann. *Handbook of GC/MS, fundamentals and applications*. Second edition, 2009, Wiley-VCH, Verlag GmVH and company, KgaA Weinheim. Alemania. 133 - 235.
44. Harald Creutzmacher-PAH Monitoring, the Ozone Problem, LUBW State Institute for Environment measurements and Nature conservation. Baden-Württemberg 1984, pp 5.
45. Hoek G., Kos G., Harrison R., Hartog J., Meliefste K., Brick H., Katsouyanni K., Karakatsani A., Lianou M., Kotronarou A., Kavouras I., Pekkanen J., Vallius M., Kulmala M., Puustinen A., Thomas S., Meddings C., Ayres J., Van Wijnen J., Hameri K. Indoor-outdoor relationships of particle number and mass in four European cities. *Atmospheric Environment* 42, 2008, pp 156-169.

46. Indarto A. Theoretical Modelling and Mechanistic study of the formation and atmospheric transformations of Polycyclic Aromatic Compounds and carbonaceous particles, Dissertation.com. Boca Raton, Florida, 2010. pp 8 – 17.
47. Ion source LLC. Principles of MS quantitation. Sitio Web: www.ionsource.com. Accesado en Marzo del 2014.
48. Ivanova N. I., Soot formation modeling during Hydrocarbon pyrolysis and oxidation behind shock waves, Rupertus Carola University of Heidelberg, Germany, 2007. pp 5 – 12.
49. Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E. G., Oyola P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 1999, pp 4977-4986.
50. Kosaka H., Aizawa T., Kamimoto T. Two dimensional imaging of ignition and soot formation processes in a diesel flame. *International Journal of engine research* 6(1), 2005, 21-42.
51. Lautenberger C. W., de Ris J. L., Dembsey N. A., Bartnett J. R., Baum H. R. A simplified model for soot formation and oxidation in CFD simulation of non premixed hydrocarbon flames. *Fire Safety Journal* 40, 2005, 169 - 171.
52. Leal-Granadillo I. A., Garcia J., Sanz A. Determination of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate and vapor phases in Oviedo, Spain. *J. Environ. Monit.* 2000, 2 , 218-219.
53. Li J., Zhang G., Li X. D., Liu G. D., Peng X.Z.. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of total Environment*, 355(2006), pp 146.
54. Lu M. y Yang J. Correlation between PAH/soot formation and fuel structures. Department of civil and environmental engineering, University of Cincinnati. U.S.A. Pp3.
55. Lyons Chima Lisbeth. Especiación de Hidrocarburos gaseosos y aromáticos policíclicos emitidos por un motor Diesel ensayado con diferentes biocombustibles. Tesis doctoral, Universidad Castilla-La Mancha, España, Julio 2010. pp 50 – 73.
56. Macherney-Nagel, Solid phase extraction application guide, Alemania, 8-12.
57. March Raymond E., Todd John F. Quadrupole ion trap mass spectrometry. Wiley - Interscience, Second Edition. U.S.A. 2005, 40 - 48.

58. Marinov M, N., Pitz J. W., Westbrook C. K., Castaldi M. J., Senkan S. M., Melius C. F., The formation of Aromatics and PAHs in laminar premixed n-Butane flame. Lawrence Livermore National Laboratory , California 94551 U.S.A. Abril 1999 .pp 6 - 10.
59. Martucevicius D., Lou J., Reponen T., Shukla R., Kelley A.L., St Clair H., Grinshpun S.A. Evaluation and optimization of an urban PM 2.5 monitoring Network. Journal of Environmental Monitoring, 2005, vol. 7, 67-77.
60. McMaster M. C. GC/MS a practical user's guide. Wiley Interscience, 2008. Second Edition. U.S.A, 2008, pp 40-75.
61. Migliorini F., Mancarella S., Preliminary investigation on the influence of Hydrogen addition in Air/C₂H₄ premixed flames. CNR – IENI , Istituto per l'Energetica e le interfasce Milano –Italy, 2007. pp 3-4.
62. Miller J. A. y Melius C. F. Kinetic and Thermodynamic issues in the formation of Aromatic Compounds in flames of Aliphatic Fuels. Combustion and Flame, 1992, vol. 91, pp 21.
63. Miller H., Kermit C. Soot formation in Hydrocarbon diffusion flames. Department of Chemistry, The George Washington University, Washington DC. U.S.A. 1986. 505-506.
64. Ministerio de medioambiente de Chile. Sitio web <http://macam.mma.gob.cl/index.php/datoslinea.Chile>. Accesado en Noviembre 2014.
65. Muñoz Amador O., Delgado Rodríguez A., Villalobos Pietrini R., Munive Colin Z., Ortiz Marttelo R., Diaz Gonzales G., Bravo Cabrera J. L., Gómez Arroyo S. “Partículas suspendidas, Hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la ciudad de México”, Rev. Int. Contam. Ambient. 17(4) 2001. pp195 - 202.
66. National institute of standards and technology, NIST. Certificate of Analysis. Standard reference material 2787. Fine particulate matter (< 10µm). Material colectado en Praga (República checa) en 2005. Certificado en 2013. pp 1-13.
67. Niessen W. M. A. Current practice of gas chromatography-mass spectrometry. Marcel Dekker, New York, U.S.A. 2001. pp 10-12, 23-24.
68. Norinaga Koyo, Deutschmann, Segusa Naomichi, Hayashi Jun-Ichiro, “ Analysis of pyrolysis products from Light Hydrocarbons and kinetic modeling for growth of PAH and detailed chemistry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol 86 (2009), pp 157-158.
69. Northern Ireland department of environment, the Scottish government and the Welsh Assembly, department for environment, food and rural affairs. Annual report for 2007 on the UK PAH monitoring and analysis network. United Kingdom. 2009. pp 10-11.

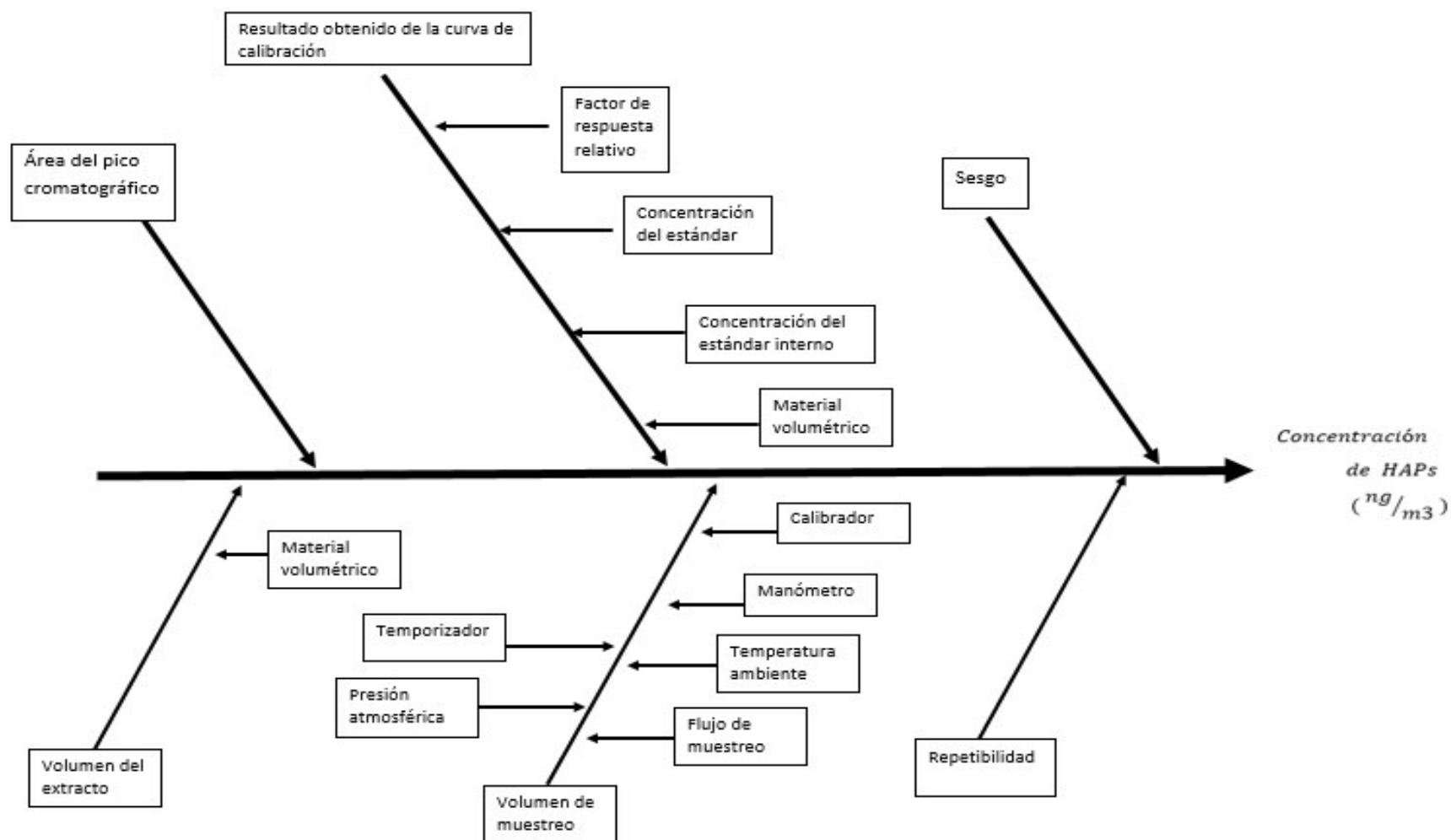
70. Ortner Hugo M. Sampling and characterization of individual particles in occupational health studies. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 1999. pp 275-276.
71. Prest H., Peterson D.W., Agilent Technologies. New approaches to the development of a GC/MS selected ion acquisition and quantitation method. U.S.A. 2001, pp 1-6.
72. Pugmire R. J., Yan S., Zhiru M., Mark S., Solum M. S., Jiang J., Eddings E. G., and Sarofim A. F., Soot Formation Process, Department of Chemical & Fuels Engineering, University of Utah. U.S.A. 2002. pp 1-4.
73. Rajput N. y Lakhani A. Measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an urban atmosphere of Agra, India. Department of Chemistry. Dayalbagh Education Institute. *Atmósfera*, 2010, 23(2), 165- 183.
74. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 2008, pp2, 4-17.
75. Sadek Paul C. Illustrated pocket dictionary of Chromatography. Wiley interscience, New Jersey, U.S.A., 2004 pp 24.
76. Secretaria del medio ambiente de México, SEDEMA, Calidad de aire. Sitio web, www.Aire.df.gob.mx, accesado noviembre 2014.
77. Separation Science, LC-MS/MS. Foro de cromatografía en la web, www.Chromforum.org. Dwell time optimization, Chromatography Forum. Accesado en Marzo del 2014.
78. Servicio nacional de meteorología e hidrología, SENAMHI. Medioambiente, contaminación atmosférica. Sitio web, www.senamhi.gob.pe. Perú. Accesado, noviembre 2014.
79. Shi J., Yue P., Wifang L., Qiu W., Bai Z., Kong S., Jin T. Characterization and source identification of PM10-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in urban air of Tianjin, China. *Aerosol and Air quality research*, 2010, 10, 508.
80. Shimadzu Corporation. Gas chromatograph mass spectrometer. Sistem user`s Guide Vers.2.5 for GCMS Solutions. Kyoto, Japan 2006. Pp 128-129, 350-354.
81. Shukla B., Miyoshi A. Koshi M. Role of methyl radical in the growth of PAHs. *The American Chemical society for mass spectrometry*. Vol 21 (4) April 2010, 534-544.
82. Siegmann K., Sattler K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 112, 2, 2000. pp 698-706.

83. Smyth K. C. y Mallard G. Soot formation in Hydrocarbon diffusion flames. Center for fire research and center for chemical physics, the national bureau of standards. Gaithersburg, MD, U.S.A. 1988. Pp 505.
84. Song Y. F., Jing X., Fleischmann S., Willke B. M. PAH extraction variation. Chemosphere, 2002, sep 48 (9), 993-1001.
85. Springer series of Chemical physics. Soot formation in combustion.. Vol 59, 1994. Berlin, Alemania. pp 50-65.
86. Thermo Andersen. Muestreador de alto volumen PM10 (HVPM10), Modelo 1200 VFC HPV PM10, Manual de operación, U.S.A. pp 13, 10, 18-34.
87. Tisch Environmental Inc, Particulate matter 10 microns or less, high volume air sampler, Operations Manual, TE-6000 series, Revision 1, U.S.A. Agosto 2010. 7, 32, 37, 53-59.
88. Totton T. S., Alston J., Misquitta A., Kraft M., . Quantitative Study of the clustering of PAHs at High temperatures. Cambridge Center for Computational Chemical Engineering. U.S.A, 2011. Pp 3-4, 12, 20.
89. Van Bramer, Scott E. An introduction to mass spectrometry. Widener University, department of Chemistry. Chester PA. U.S.A. Setiembre de 1998. 6-8.
90. Wade L. G. Jr. Química Orgánica, Quinta Edición, Pearson Education, Madrid-España. 2004. pp 704.
91. Watson A. Y., Valberg P.A. U.S. National Library of medicine. Carbon black and soot, two different substances. National Institute of Health. AIHAJ, 2001 (62), pp 218-228.
92. World Health Organization (WHO), Air Quality guidelines. Regional office for Europe, 2000 , Second edition, Chapter 5.9 , PAHs. Copenhagen Denmark. pp 1-16, 92-96.
93. World Health Organization (WHO) , International agency for research on cancer (IARC). Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposures, Volume 92. Lyon, France. 2010. pp 31 - 43, 89 – 102, 513 – 579, 681 – 766.
94. World Health Organization, International Agency for research of cancer (IARC), Diesel Engine Exhaust carcinogenic. World Health Organization-Press Release N° 213, Lyon, France 2010. pp 1, 2.

16. APÉNDICE.

16.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre en el análisis de HAPs en aire.

Los factores más significativos que podrían aportar a la incertidumbre de la medición pueden ser gráficamente ilustrados en el diagrama de espina de pescado que a continuación se muestra.

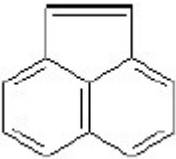
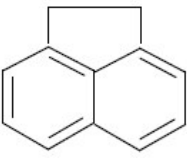
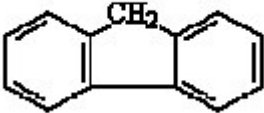
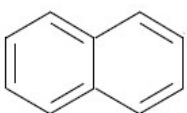
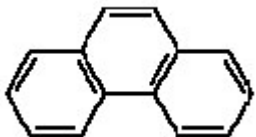


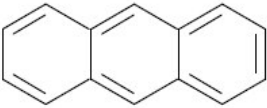
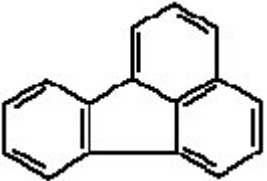
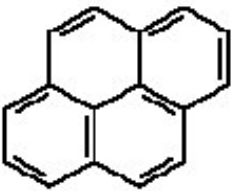
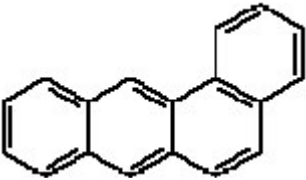
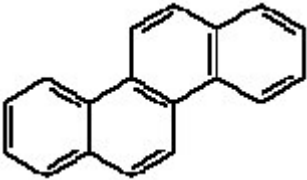
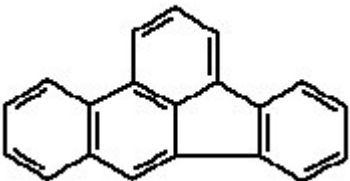
16.2 Tablas

Tabla 1

Algunas características físicas de los HAPs.

Tomado de: Ambient air pollution by polycyclic aromatic Hydrocarbons PA115 Hs, European comission. Position Paper, anexes. Table 1.

Los 16 HAPs prioritarios de EPA y algunas propiedades físicas.	
Acenaftileno Acenaphthylene ACL Fórmula molecular: $C_{12}H_8$ N° de CAS: 208-96-8 Punto de ebullición (°C) 280 Punto de fusión (°C) 92-93 Presión de vapor (Pa a 25°C) 9×10^{-1}	
Acenafteno Acenaphthene AC Fórmula molecular: $C_{12}H_{10}$ N° de CAS: 83-325-9 Punto de ebullición (°C) 279 Punto de fusión (°C) 95 Presión de vapor (Pa a 25°C) 3×10^{-1}	
Fluoreno Fluorene FL Fórmula molecular: $C_{13}H_{10}$ N° de CAS: 86-73-7 Punto de ebullición (°C) 295 Punto de fusión (°C) 115-116 Presión de vapor (Pa a 25°C) 9×10^{-2}	
Naftaleno Naphthalene Fórmula molecular: N° de* CAS: Punto de ebullición (°C): Punto de fusión (°C) : Presión de vapor (Pa a 25°C):	
Fenantreno Phenanthrene PHE Fórmula molecular: $C_{14}H_{10}$ N° de CAS: 85-01-8 Punto de ebullición (°C) 340 Punto de fusión (°C) 100.5 Presión de vapor (Pa a 25°C) 2×10^{-2}	

<p>Antraceno Anthracene AN</p> <p>Fórmula molecular: $C_{14}H_{10}$ N° de CAS: 120-12-7 Punto de ebullición (°C) 340 Punto de fusión (°C) 100.5 Presión de vapor (Pa a 25°C) 2×10^{-2}</p>	
<p>Fluoranteno Fluoranthene FA</p> <p>Fórmula molecular: $C_{16}H_{10}$ N° de CAS: 206-44-00 Punto de ebullición (°C) 375 Punto de fusión (°C) 108.8 Presión de vapor (Pa a 25°C) 1.2×10^{-3}</p>	
<p>Pireno Pyrene PY</p> <p>Fórmula molecular: $C_{16}H_{10}$ N° de CAS: 129-00-0 Punto de ebullición (°C) 393 Punto de fusión (°C) 150.4 Presión de vapor (Pa a 25°C) 6.0×10^{-4}</p>	
<p>Benz(a)antraceno Benz(a)anthracene BaA</p> <p>Fórmula molecular: $C_{18}H_{12}$ N° de CAS: 56-55-3 Punto de ebullición (°C) 400 Punto de fusión (°C) 160.7 Presión de vapor (Pa a 25°C) 2.8×10^{-4}</p>	
<p>Criseno Chrisene CHR</p> <p>Fórmula molecular: $C_{18}H_{12}$ N° de CAS: 218-01-9 Punto de ebullición (°C) 448 Punto de fusión (°C) 253.8 Presión de vapor (Pa a 25°C) 5.7×10^{-7}</p>	
<p>Benzo(b)Fluoranteno Benzo(b)Fluranthene BbFA</p> <p>Fórmula molecular: $C_{20}H_{12}$ N° de CAS: 205-99-2 Punto de ebullición (°C) 481 Punto de fusión (°C) 168.3 Presión de vapor (Pa a 25°C) 67×10^{-5}</p>	

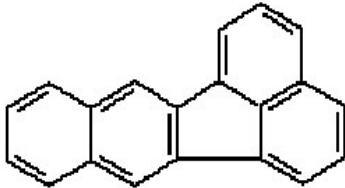
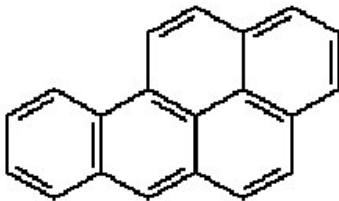
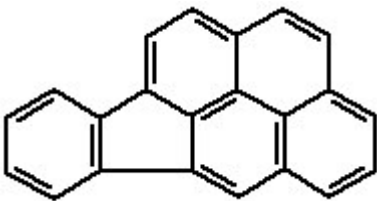
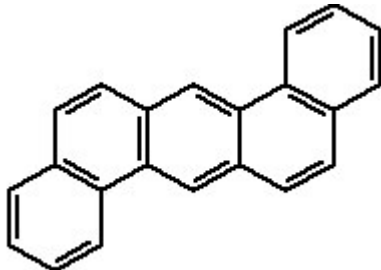
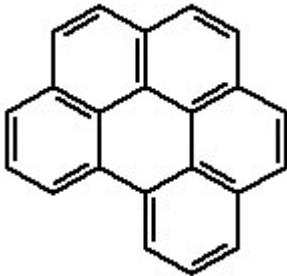
<p>Benzo(k)Fluoranteno Benzo(k)Fluranthene BkFA</p> <p>Fórmula molecular: $C_{20}H_{12}$ Nº de CAS: 207-08-9 Punto de ebullición (°C) 480 Punto de fusión (°C) 215.7 Presión de vapor (Pa a 20°C) 5.2×10^{-8}</p>	
<p>Benzo(a)Pireno Benzo(a)Pyrene BaP</p> <p>Fórmula molecular: $C_{20}H_{12}$ Nº de CAS: 50-32-8 Punto de ebullición (°C) 496 Punto de fusión (°C) 178.1 Presión de vapor (Pa a 25°C) 7.0×10^{-7}</p>	
<p>Indeno (1,2,3-cd) pireno Indeno (1,2,3-cd) pyrene IP</p> <p>Fórmula molecular: $C_{22}H_{12}$ Nº de CAS: 193-39-5 Punto de ebullición (°C) 536 Punto de fusión (°C) 163.6 Presión de vapor (Pa a 25°C) 1.3×10^{-8}</p>	
<p>Dibenz (a,h) Antraceno Dibenz (a,h) Anthracene DBAhA</p> <p>Fórmula molecular: $C_{24}H_{14}$ Nº de CAS : 53-70-3 Punto de ebullición (°C) 524 Punto de fusión (°C) 266.6 Presión de vapor (Pa a 25°C) 3.7×10^{-8}</p>	
<p>Benzo(ghi)perileno Benzo(ghi)perylene BghiP</p> <p>Fórmula molecular: $C_{22}H_{12}$ Nº de CAS : 191-24-2 Punto de ebullición (°C): Punto de fusión (°C): 277 Presión de vapor:</p>	

Tabla 2.

Valores estándar para HAPs representados como Benz(a)Pireno, para algunos países.

Tomado de: Ambient air pollution by polycyclic aromatic Hydrocarbons PAHs, European comission. Position Paper, 2001. Anexes. Table 3.

Pais	Estándar para aire ambiente como BaP en ng/m3
Bélgica	1
Croacia	2
Francia	0.7
Alemania	1.3
Italia	1
Países bajos	1
Suecia	0.1 2 (Fluoranteno)
Gran Bretaña	0.25
Unión Europea (a partir del 2010)	Promedio anual: 1
India	5
Australia	1

Tabla 3.
Clasificación según la IARC de carcinogenicidad de los HAPs más comunes.

Analito	Número de anillos	Categoría de la IARC	
		Animales	Humanos
Antraceno	3	I	3
Fenantreno	3	I	3
Benzo[c]fenantreno	4	I	3
Criseno	4	L	3
Benz[a]antraceno	4	S	2A
Pireno	4	I	3
Trifenileno	4	I	3
Benzo[j]fluoranteno	5	S	2B
Benzo[k]fluoranteno	5	S	2B
Benzo[a]pireno	5	S	2A
Benzo[e]pireno	5	I	3
Dibenz[a,c]antraceno	5	L	3
Dibenz[a,h]antraceno	5	S	2A
Dibenz[a,j]antraceno	5	L	3
Perileno	5	I	3
Antantreno	6	L	3
Benzo[ghi]perileno	6	I	3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	S	2B
Coroneno	6	I	3
Dibenzo[a,e]pireno	6	S	2B
Dibenzo[a,h]pireno	6	S	2B
Dibenzo[a,l]pireno	6	S	2B

IARC, agencia internacional para la investigación del cáncer.

I : Evidencia inadecuada.

L : Evidencia limitada.

S : Evidencia suficiente.

2A : Probable cancerígeno en humanos.

2B : Posiblemente cancerígeno en humanos.

3 : No clasificable.

Tabla 4.
Clasificación de algunas sustancias o sus mezclas según la IARC.

Sustancia/mezcla exposición	Clasificación de la IARC			
	Grupo 1, cancerígeno para humanos.	2 A	2 B	3
Bitumen.				X
Extractos de Bitumen.			X	
Negro de carbón.				X
Extractos de negro de carbón.			X	
Polvo de Carbon mineral.				X
Coal tar pitches.	X			
Brea.	X			
Creosotas.		X		
Petróleo crudo.				X
Combustible Diesel.				
Combustible Diesel; ligeros.				X
Combustible Diesel para navíos.			X	
Fuel oils.				
Fuel oils; Pesado			X	
Fuel oils; Ligero				X
Gasolina.			X	
Jet fuel.				
Aceite Mineral.				
Aceite Mineral, no tratado	X			
Aceite Mineral, ligeramente tratado.	X			
Aceite Mineral, Altamente refinado				X
Solventes derivados del Petróleo.				X
Destilado de bitumen.	X			
Hollines.	X			
Emisiones de Diesel.		X		
Emisiones de gasolina.			X	
Humo de tabaco.	X			
Producción de Aluminio.	X			
Gasificación de Carbón mineral.	X			
Producción de Coke.	X			
Refinado de Petróleo.		X		

IARC, agencia internacional para la investigación del cáncer.

- I : Evidencia inadecuada.
- L : Evidencia limitada.
- S : Evidencia suficiente.
- 2A : Probable cancerígeno en humanos.
- 2B : Posiblemente cancerígeno en humanos
- 3 : No clasificable.

Tabla 5

Tiempos de vida de algunos PAHs de 4 y 5 anillos con respecto a la reacción térmica con tres contaminantes atmosféricos, sobre partículas de “humo de madera”.

HAPs (número de anillos)	Tiempo de vida representativo respecto a la reacción con:		
	O ₃ (a)	NO ₂ (b)	N ₂ O ₅ (c)
Pireno (4)	1.8 días (d)		4 años (d)
Benz[a]antraceno (4)	1.2 días (d)		
Criseno (4)	2.2 días (d)		
Benzo[b]fluorantreno (5)			19 años (e)
Benzo[k]fluorantreno (5)	1.2 días (d)		14 años (e)
Benzo[a]pireno (5)	1.6 días (d) 1.8 días (e)	19 días (e)	5.1 años (e)
Benzo[ghi]perileno (6)			10 años (e)

- a) Se asume una concentración de O₃ de 30 ppbv, típicamente encontrada en Inglaterra.
- b) Se asume una concentración de 50 ppbv, promedio urbano en Inglaterra.
- c) concentración estimada típicamente en 50pptv, sobre la base de la concentración observada de NO₃ y NO₂ y la constante de reacción NO₂+NO₃ ↔ N₂O₅.
- d) Basado en datos de Environmental chamber data, Kamens et al (1985).
- e) Basado en datos de Environmental chamber data, Kamens et al (1990).

Tabla 6.

Tiempos de vida representativos de algunos HAPs de 2 a 4 anillos con respecto a la reacción en fase gaseosa con radicales OH, radical nitrato NO₃ y Ozono O₃.

PAHs(número de anillos)	Tiempo de vida representativo respecto a la reacción con:			
	OH (a,b)		NO ₃ (a,c)	O ₃ (a,d)
	Verano	Invierno		
Naftaleno (2)	12 horas	2.7 días	6.0 años	>80 días
1-metil naftaleno (2)	5.3 horas	1.1 días	2.7 años	>125 días
2-metil naftaleno (2)	5.3 horas	1.1 días	2.0 años	>40 días
2,3-dimetil naftaleno (2)	3.7 horas	18 horas	1.4 años	>40 días
Acenafteno (3)	3.5 horas	18 horas	4.8 años	>30 días
Acenaftileno (3)	2.6 horas	13 horas	24 minutos	43 minutos
Fluoreno (3)	1.8 horas	9 días		
Fenantreno (3)	9.0 horas	1.9 días		
Antraceno (3)	2.1 horas	10 horas		
Fluoranteno (4)	5.6 horas	1.2 días	340 días	
Pireno (4)	5.6 horas	1.2 días	120 días	

- Tiempos de vida calculados usando los coeficientes de velocidad suministrados por Atkinson y Arey (1994), también Brubaker y Hites 1998.
- Promedio de concentraciones de 24 horas en verano e invierno de 1×10^6 moléculas /cm³ (0.04pptv) y 2×10^5 moléculas /cm³ (0.008 pptv) asumido para la capa límite atmosférica.
- Concentración promedio de 24 horas para NO₃ de 1.2×10^8 moléculas/cm³ (5pptv) asumidos para la capa límite atmosférica, basado en valores típicos nocturnos. Note, además, las concentraciones de NO₃ son muy variables y puede disminuir significativamente en condiciones de alta polución. La reacción también requiere la presencia de NO₂, la cual se asume en 2.5×10^{11} moléculas/cm³ (10ppbv) basado en el nivel promedio encontrado en Inglaterra.
- Concentración típica de Ozono asumida de 7.5×10^{11} moléculas/cm³ (30ppbv).

Tabla 7

Sumario de concentraciones de presión de vapor saturado y algunas concentraciones típicas observadas, así como partición fase gaseosa-particulado.

HAP (número de anillos)	Peso Molecular	Presión de Vapor, Pa	Concentración de Saturación de vapor, ng/m ³	Concentración media Observada ng/m ³	Porcentaje observado en el material particulado.			
		a	b	c	d	e	f	g
Naftaleno (2)	152	1.1×10^1	6.7×10^8		0			0
Acenaftileno (3)	164	1.3×10^{-1}	8.6×10^6	2.1				
Acenafteno (3)	166	4.0×10^{-1}	2.7×10^7	1.1				
Fluoreno (3)	166	1.1×10^{-1}	7.4×10^6	5.1	0			
Antraceno (3)	178	8.7×10^{-4}	6.2×10^4	1.4	3			0.5
Fenantreno (3)	178	2.0×10^{-2}	1.4×10^6	20	3	12.4	1.9	0.4
Fluoranteno (4)	202	1.6×10^{-3}	1.3×10^5	4.8	54	49.7	19.1	0.4
Pireno (4)	202	4.4×10^{-4}	3.6×10^4	4.0	57	61.4	29.6	7.5
Benz[a]antraceno (4)	228	2.1×10^{-6}	1.9×10^2	0.49	97	89.4	62.7	
Chriseno (4)	228	1.4×10^{-6}	1.3×10^2	1	99			
Benzo[b]fluoranteno (5)	252	1.0×10^{-6}	1.0×10^2	0.63	100	92.2	92.3	
Benzo[a]pireno (5)	252	5.3×10^{-8}	5.4	0.29	100	100	100	98.3
Perileno (5)	252	1.8×10^{-8}	1.9		100			90
Dibenz[ac]antraceno (5)	278	5.7×10^{-9}	6.4×10^{-1}	0.08	100			
Dibenz[ah]antraceno(5)	278	4.9×10^{-9}	0.55	0.08	100	100	100	
Benzo[ghi]perileno (6)	276	1.0×10^{-8}	1.1	0.93	100	100	100	
Coroneno (7)	300	2.9×10^{-10}	3.5×10^{-2}		100	100	100	

- a) Tomado de Neiderfellner et al (1997).
- b) Concentración de saturación de vapor calculada a 298K y 1 atmósfera de presión.
- c) Concentración media anual en Londres, 1997
- d) Medidas efectuadas en Oslo, Enero/Febrero 1979.
- e) Media anual, muestreado en Bayreuth, Alemania, Mayo de 1995-Octubre de 1995.
- d) Medidas promedio de verano, tomadas en Bayreuth, Alemania, Mayo-Octubre de 1995.
- e) Medidas efectuadas en Torrance, California, Febrero de 1986.

Tabla 8.

Identificación y rendimiento de Nitroarenos generados por la reacción de oxidación (iniciada por OH) de algunos HAPs en fase gaseosa.

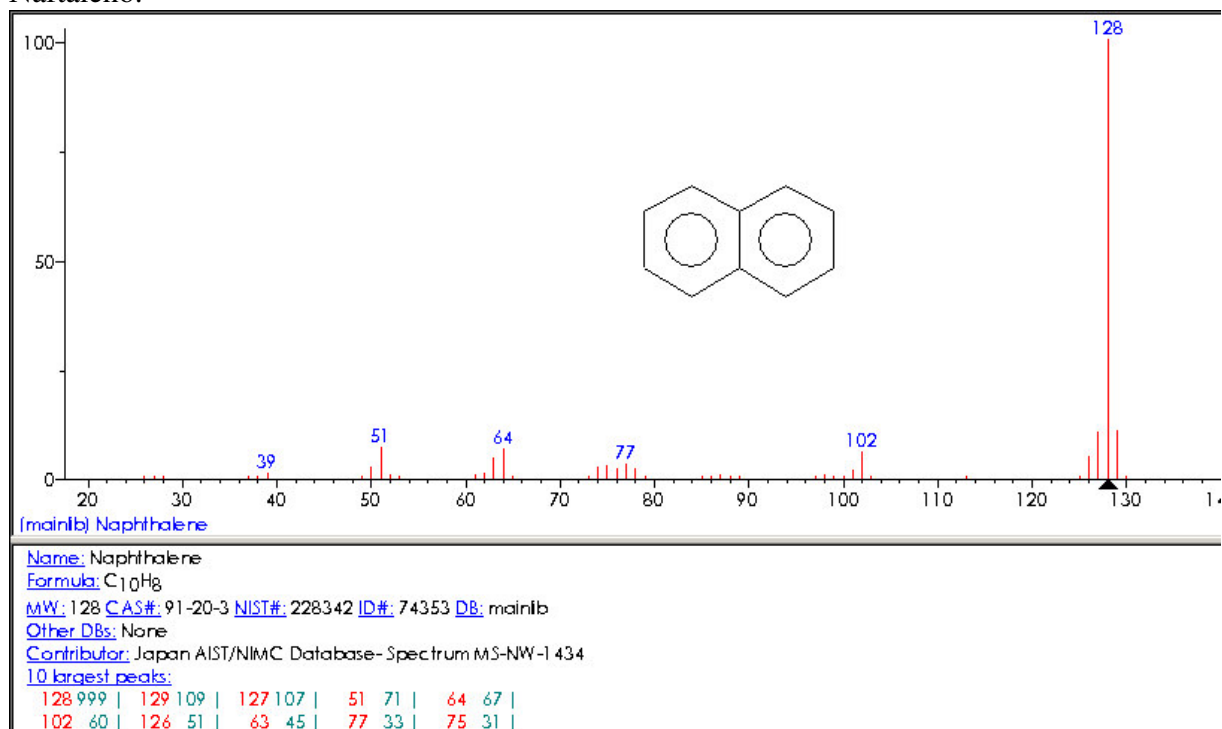
HAPs (número de anillos)	Derivado nitroareno	% de rendimiento
Naftaleno (2)	1-nitronaftaleno	1.2
	2-nitronaftaleno	1.3
Acenafteno (3)	3-nitroacenafteno	Total 0.2
	4-nitroacenafteno	
	5-nitroacenafteno	
Acenaftileno (3)	4-nitroacenaftileno	2.0
Fluoreno (3)	1-nitrofluoreno	0.6
	2-nitrofluoreno	0.1
	3-nitrofluoreno	1.4
	4-nitrofluoreno	0.3
Fenantreno (3)	dos nitroisomeros	Detectado.
Antraceno (3)	1-nitroantraceno	Detectado.
	2-nitroantraceno	Detectado.
Fluoranteno (4)	2-nitrofluoranteno	3.0
	7-nitrofluoranteno	1.0
	8-nitrofluoranteno	0.3
Pireno (4)	2-nitropireno	0.5
	4-nitropireno	0.06

16.3 Espectro de masas de los HAPs.

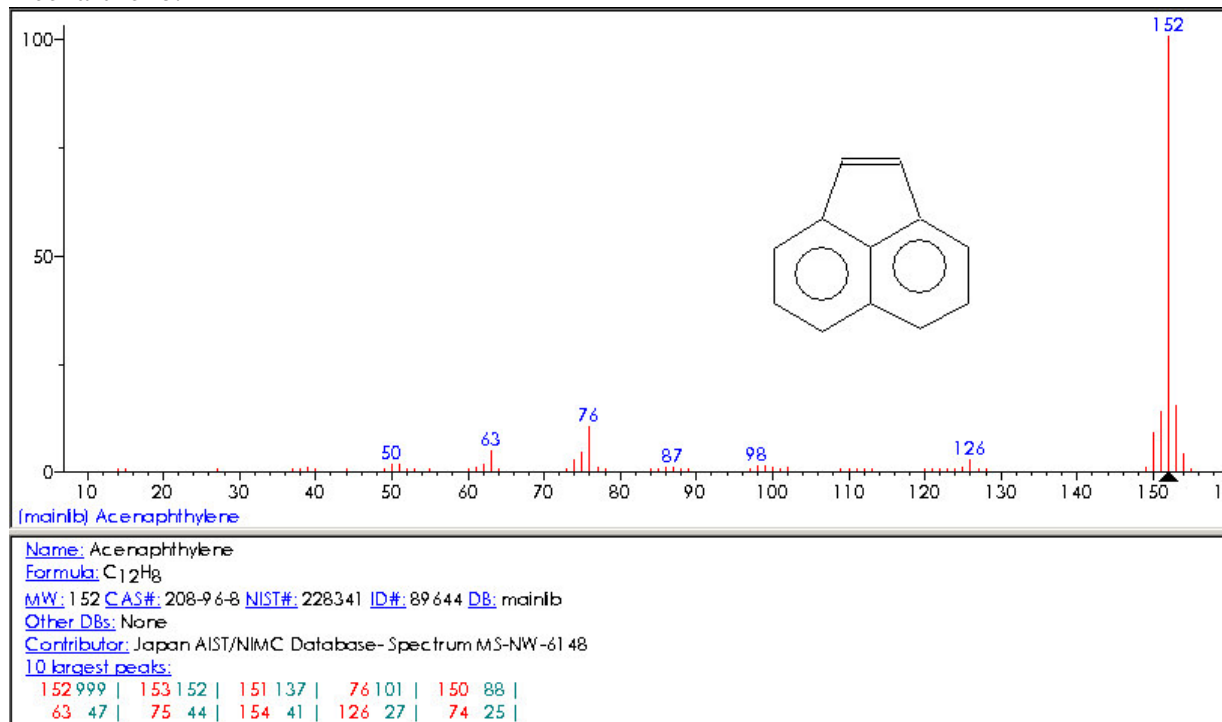
Tomado de NIST Mass Spectral Search Program, Version 2.0, July 2002. Stein S., Mirokhin, Tchekhovkoi, Mallard G.

El espectro de masas de los HAPs muestra intensa señal de ion molecular lo cual influye en los bajos límites de detección que se pueden lograr en el análisis de estos compuestos.

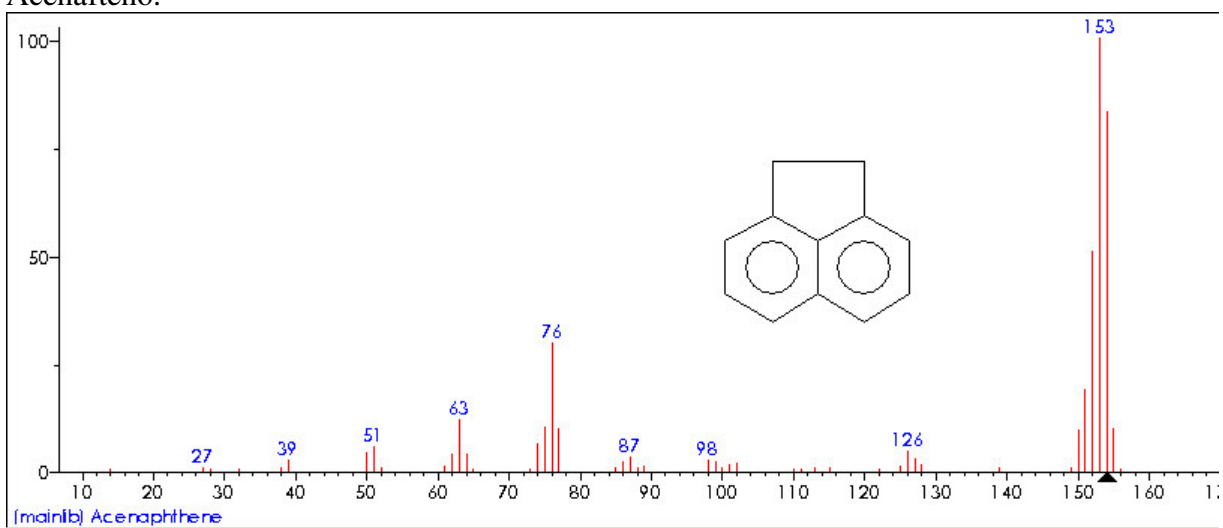
Naftaleno.



Acenaftileno.



Acenafteno.



(mainlib) Acenaphthene

Name: Acenaphthene

Formula: C₁₂H₁₀

MW: 154 CAS#: 83-32-9 NIST#: 113179 ID#: 90109 DB: mainlib

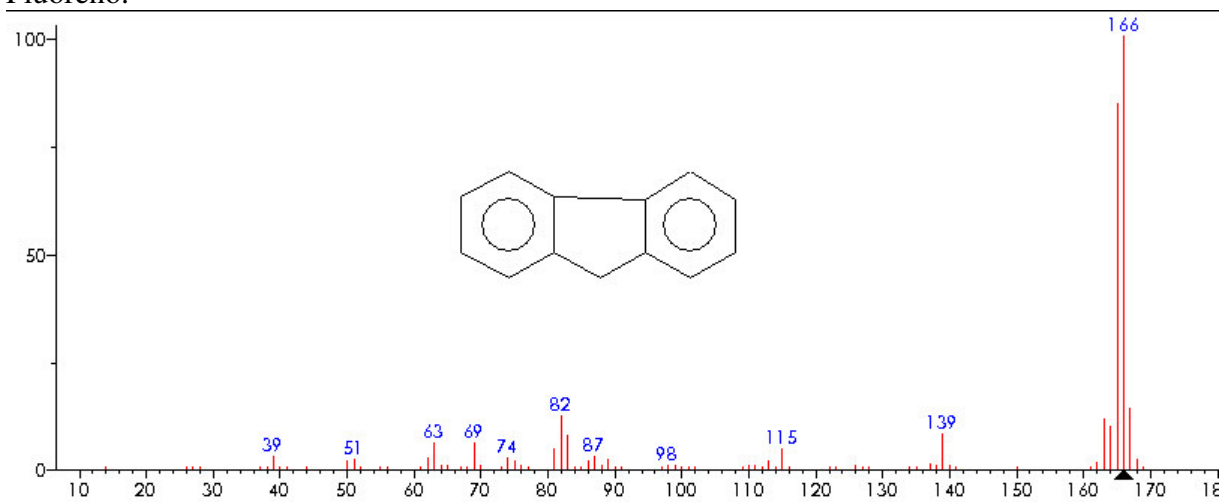
Other DBs: None

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990.

10 largest peaks:

153 999	154 827	152 507	76 295	151 189
63 120	75 101	155 98	77 97	150 96

Fluoreno.



(mainlib) Fluorene

Name: Fluorene

Formula: C₁₃H₁₀

MW: 166 CAS#: 86-73-7 NIST#: 228672 ID#: 96554 DB: mainlib

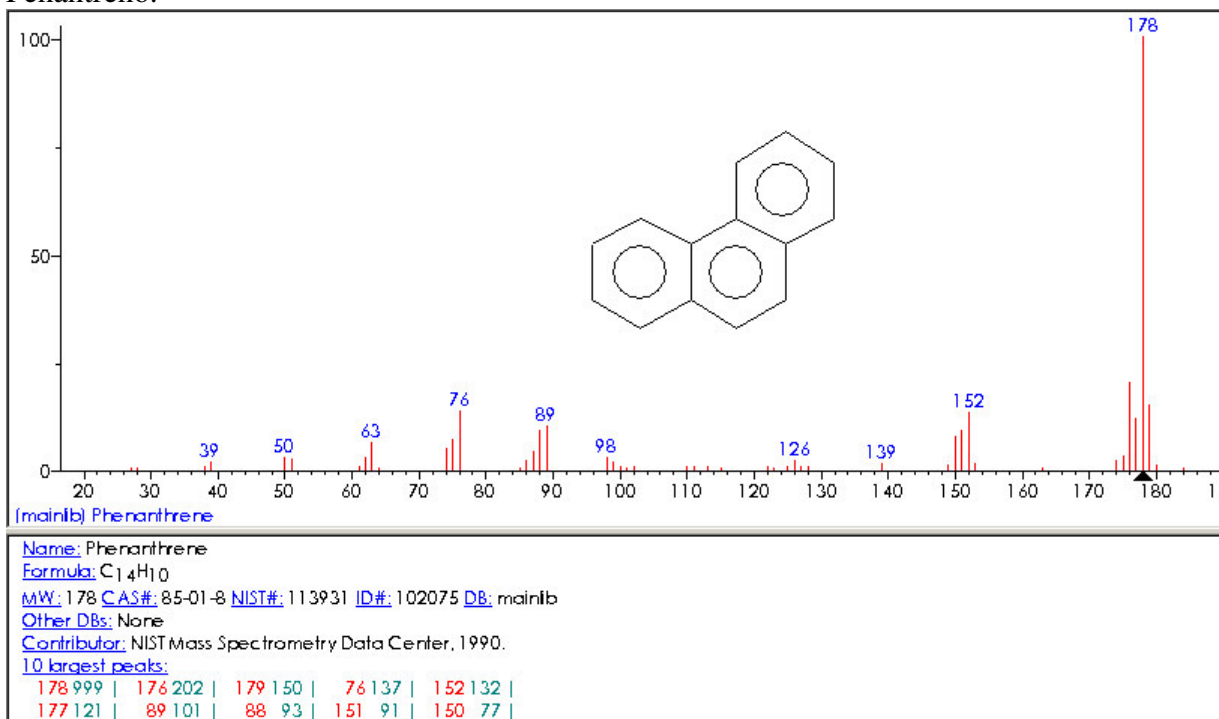
Other DBs: None

Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-1806

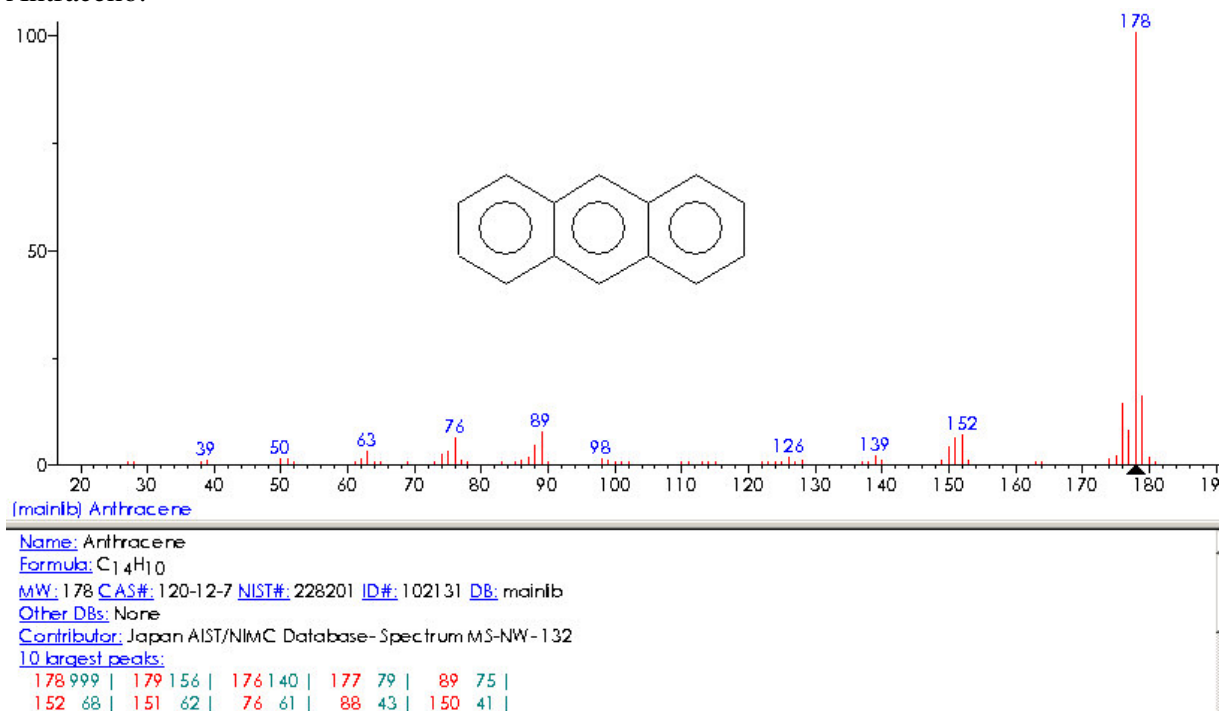
10 largest peaks:

166 999	165 844	167 140	82 123	163 117
164 98	139 80	83 79	69 59	63 59

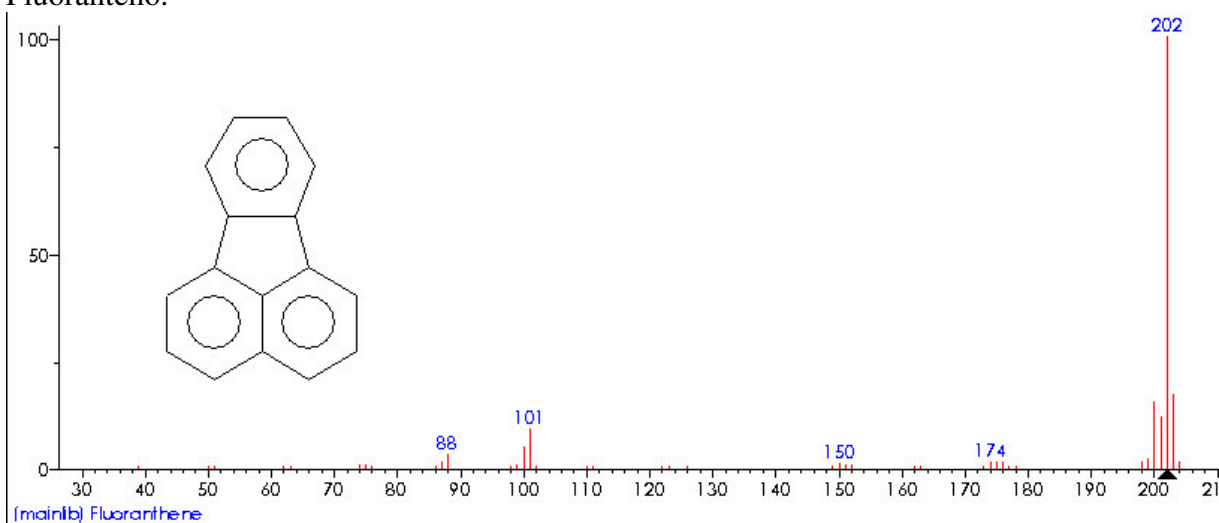
Fenantreno.



Antraceno.



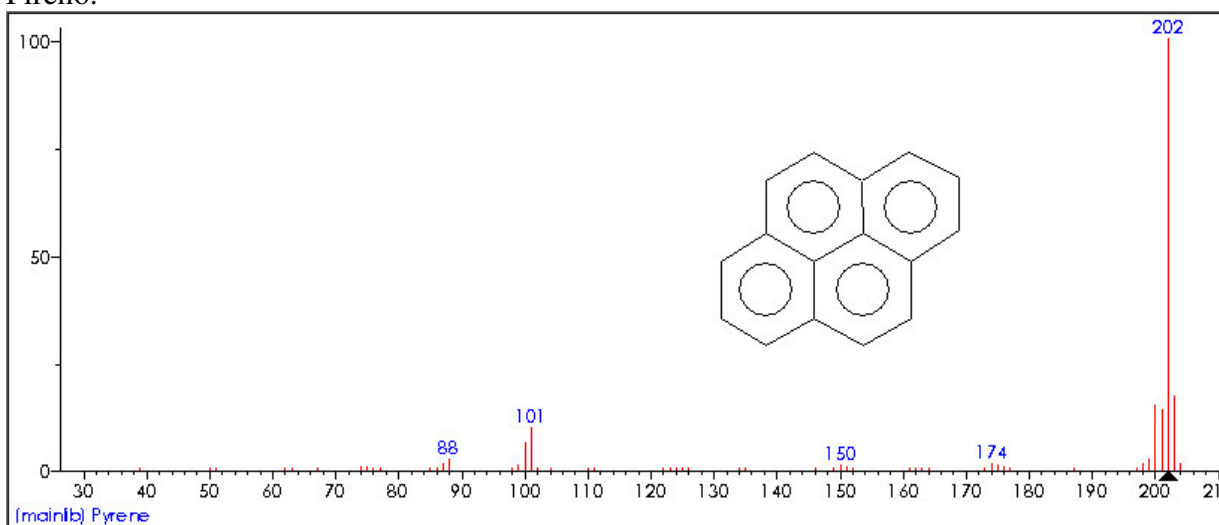
Fluoranteno.



Name: Fluoranthene
 Formula: $C_{16}H_{10}$
 MW: 202 CAS#: 206-44-0 NIST#: 228362 ID#: 112248 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-126
 10 largest peaks:

202	999	203	173	200	153	201	120	101	91
100	51	88	32	199	24	174	17	204	15

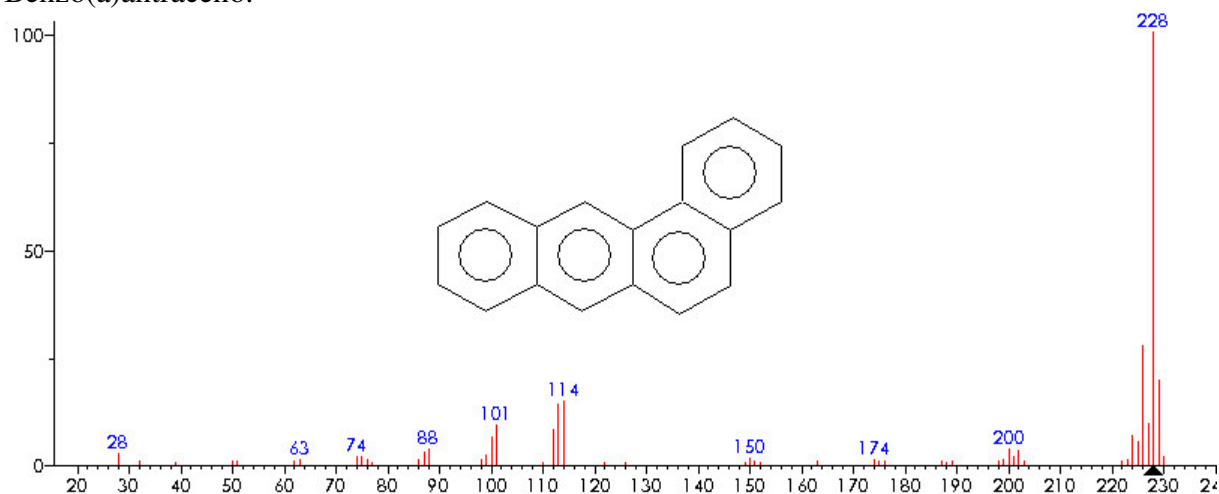
Pireno.



Name: Pyrene
 Formula: $C_{16}H_{10}$
 MW: 202 CAS#: 129-00-0 NIST#: 227992 ID#: 112249 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-129
 10 largest peaks:

202	999	203	170	200	152	201	140	101	99
100	65	199	26	88	25	198	17	174	16

Benzo(a)antraceno.



(mainlib) Benzo(a)anthracene

Name: Benzo(a)anthracene

Formula: C₁₈H₁₂

MW: 228 CAS#: 56-55-3 NIST#: 114976 ID#: 120607 DB: mainlib

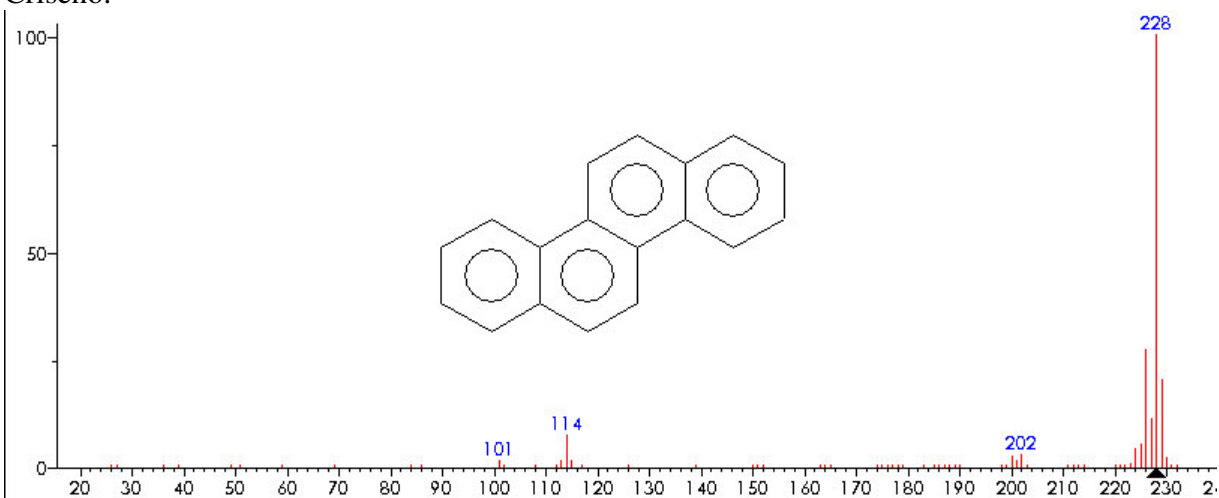
Other DBs: None

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990.

10 largest peaks:

228	999	226	276	229	196	114	146	113	140
227	96	101	90	112	83	224	66	100	64

Criseno.



(mainlib) Chrysene

Name: Chrysene

Formula: C₁₈H₁₂

MW: 228 CAS#: 218-01-9 NIST#: 149624 ID#: 120606 DB: mainlib

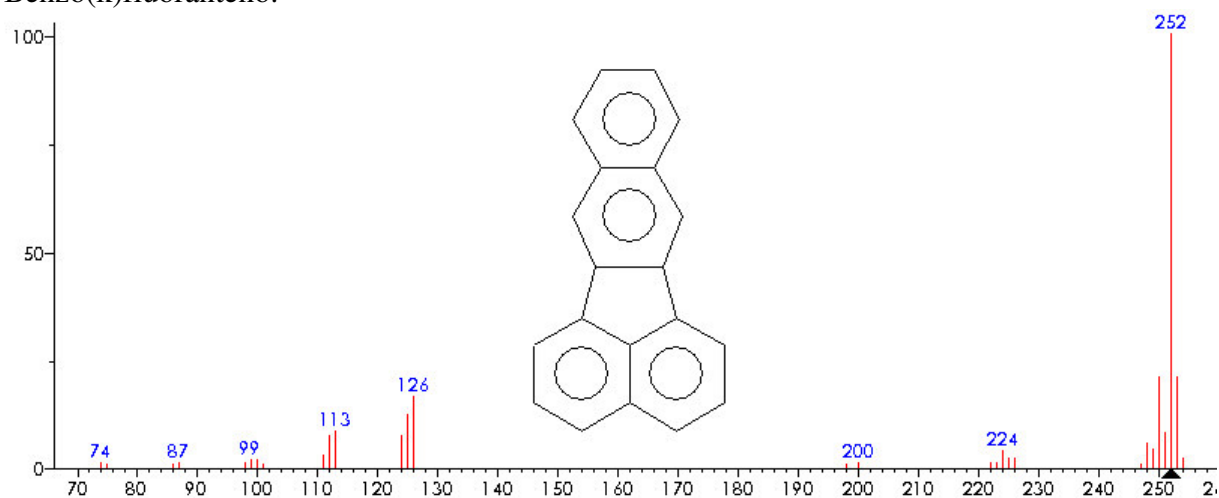
Other DBs: None

Contributor: Chemical Concepts

10 largest peaks:

228	999	226	271	229	203	227	113	114	74
225	52	224	43	202	31	200	25	230	22

Benzo(k)fluoranteno.



(mainlib) Benzo(k)fluoranthene

Name: Benzo(k)fluoranthene

Formula: C₂₀H₁₂

MW: 252 CAS#: 207-08-9 NIST#: 114980 ID#: 126904 DB: mainlib

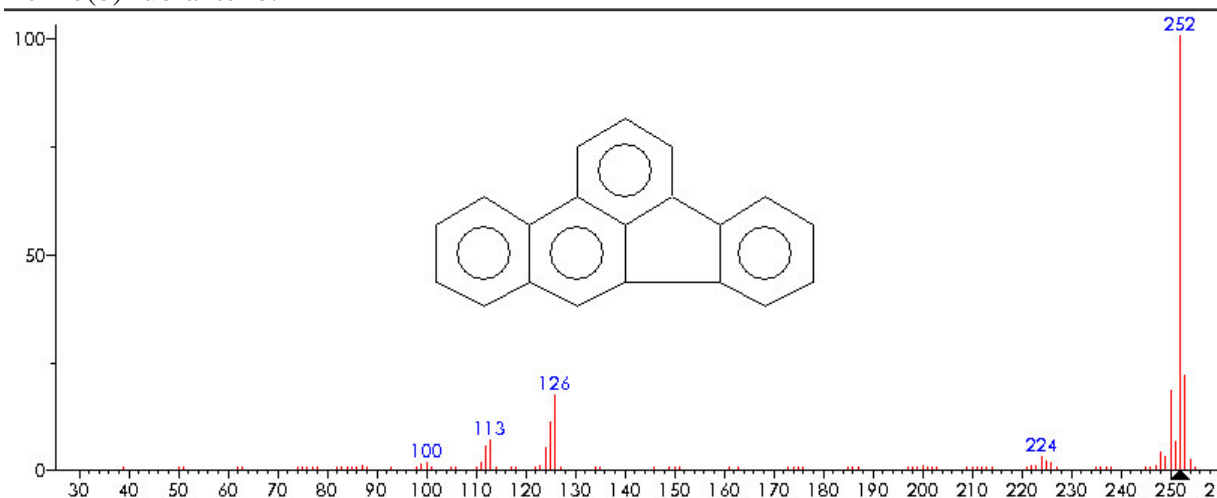
Other DBs: None

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990.

10 largest peaks:

252	999	253	211	250	209	126	164	125	123
113	84	251	81	124	75	112	73	248	56

Benzo(b)fluoranteno.



(mainlib) Benzo(b)fluoranthene

Name: Benzo(b)fluoranthene

Formula: C₂₀H₁₂

MW: 252 CAS#: 205-99-2 NIST#: 238326 ID#: 126903 DB: mainlib

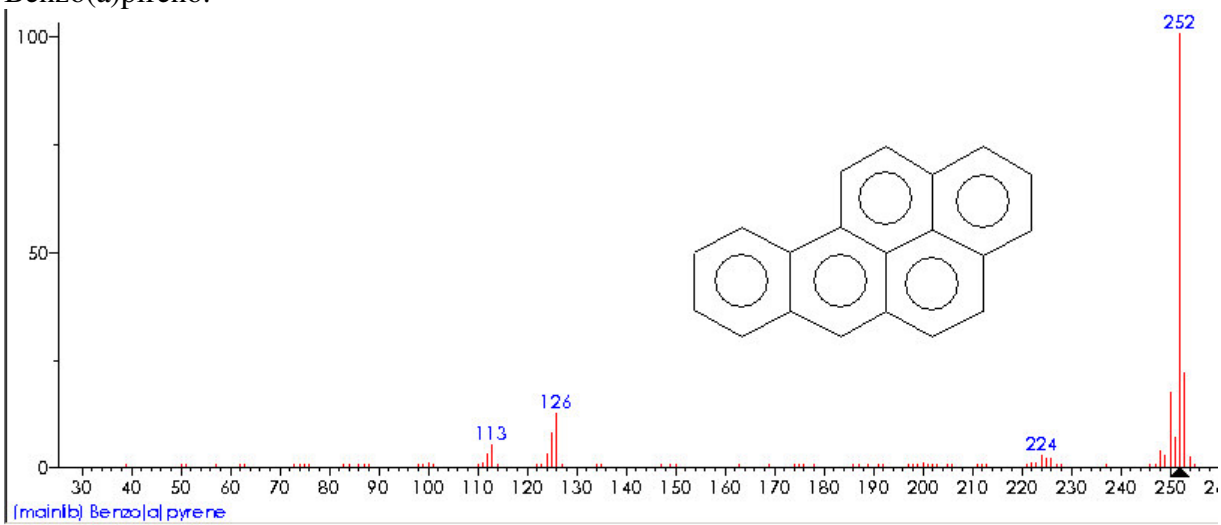
Other DBs: None

Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-7967

10 largest peaks:

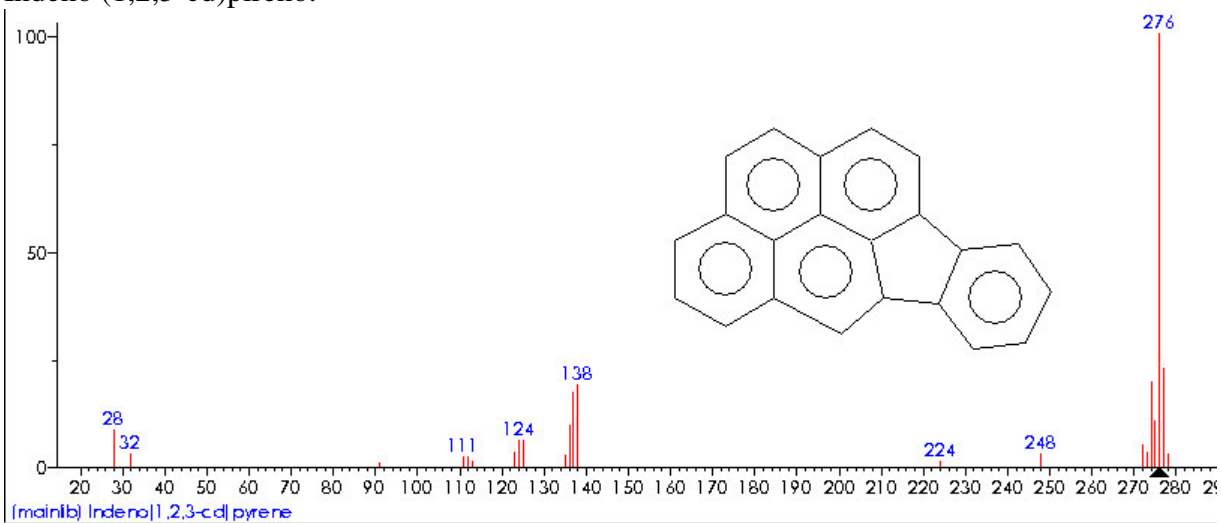
252	999	253	216	250	182	126	170	125	109
113	69	251	64	112	54	124	50	248	41

Benzo(a)pireno.



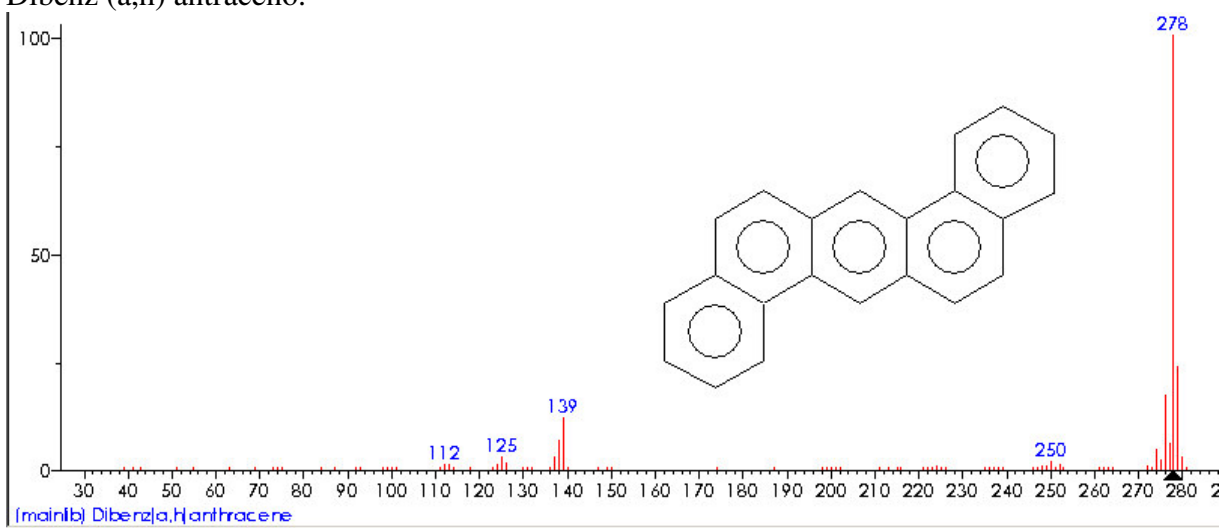
Name: Benzo[a]pyrene
 Formula: C₂₀H₁₂
 MW: 252 CAS#: 50-32-8 NIST#: 229814 ID#: 126902 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-118
 10 largest peaks:
 252 999 | 253 215 | 250 172 | 126 123 | 125 77 |
 251 66 | 113 49 | 248 36 | 124 30 | 112 29 |

Indeno (1,2,3-cd)pireno.



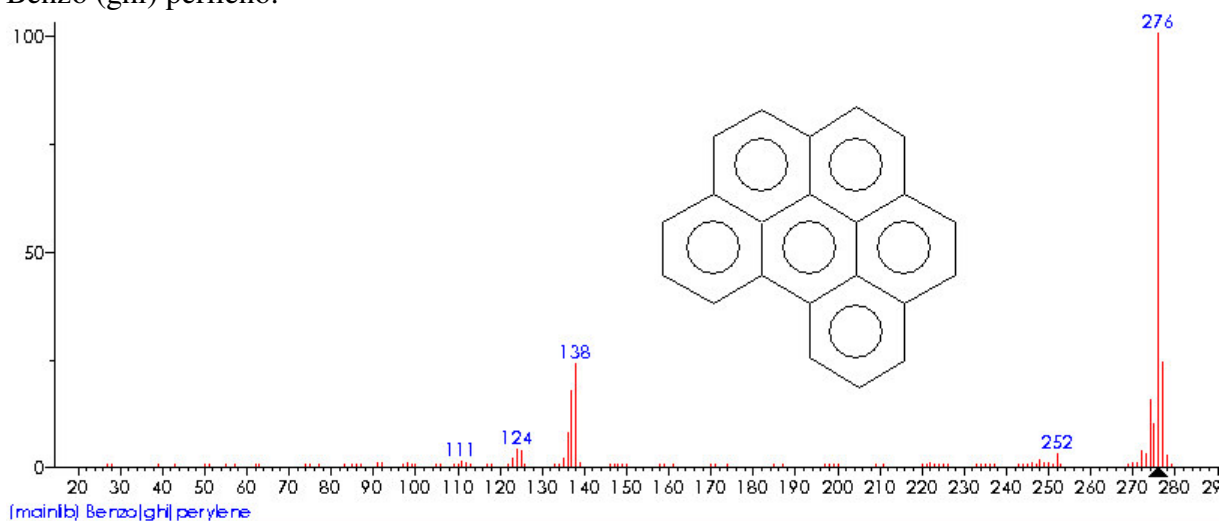
Name: Indeno[1,2,3-cd]pyrene
 Formula: C₂₂H₁₂
 MW: 276 CAS#: 193-39-5 NIST#: 114983 ID#: 132070 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990.
 10 largest peaks:
 276 999 | 277 228 | 274 197 | 138 190 | 137 171 |
 275 105 | 136 96 | 28 86 | 124 60 | 125 59 |

Dibenz (a,h) antraceno.



Name: Dibenz(a,h)anthracene
 Formula: C₂₂H₁₄
 MW: 278 CAS#: 53-70-3 NIST#: 229816 ID#: 132413 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-121
 10 largest peaks:
 278 999 | 279 238 | 276 170 | 139 121 | 138 66 |
 277 59 | 274 48 | 137 31 | 125 30 | 280 29 |

Benzo (ghi) perileno.



Name: Benzo(ghi)perylene
 Formula: C₂₂H₁₂
 MW: 276 CAS#: 191-24-2 NIST#: 229246 ID#: 132055 DB: mainlib
 Other DBs: None
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-3209
 10 largest peaks:
 276 999 | 277 239 | 138 236 | 137 175 | 274 155 |
 275 98 | 136 77 | 124 41 | 272 37 | 125 37 |